E 1446
R
1837
99
BUCUREŞTI
OBMEH - CSERE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - CMEHA
KAT

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

REFERALVA

1

1956

SUMAR

Pag.

*** : Din lucrările Congresului al doilea al P.M.R. 1
*** : Mărețele sarcini ale industriei noastre chimice 8
A. Dăscălescu : Utilizarea diagramelor termodinamice în studiul producerii oxigenului industrial 11
M. Esayan și *I. Ciolan* : Butadienă din alcool etilic în strat fluidizat 31
W. Gorănescu : Perfecționări tehnice aduse pompelor de mercur din instalațiile de electroliză 35
V. Pșemețchi și *S. Zugrăvescu* : Aditivi organici pentru betoane 39
N. Bărbulescu: Condesarea aldehidei acetice cu ciclohexanona 45
St. Popovici : Câteva considerații despre influența solventului asupra parametrilor din ecuația lui Arrhenius. 49

INOVAȚII

M. Zapan: Dispozitiv de filtrare continuă. . 54

LABORATOR

M. Ceamis și *A. Kiritescu* : Metodă rapidă pentru determinarea materiilor grase totale în uleiurile sulfonate 56
DOCUMENTARE 58
CRONICA 64
RECENZII 67

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

*** Из работ II-го Конгресса РРП . . 1
*** Великие задания нашей химической промышленности 8
А. Даскалеску: Применение термодинамических диаграмм при исследовании производства промышленного кислорода . . . 11
М. Эссаян и *И. Чолан:* Бутадиен из этилового спирта в виде флюидизированного слоя 31
В. Горанеску: Техническое усовершенствование ртутных насосов для электролизных установок 35
В. Пшемецкий и *С. Зугравесу:* Органические присадки для бетонов 39
Н. Барбулеску: Конденсация уксусного альдегида цикл гексаноном 45
Ст. Попович: Ряд соображений о влиянии По вопросу теля на параметры уравнения Аррениуса 49

НОВАТОРСТВО

М. Запан: Приспособление для непрерывного фильтрирования 54

ЛАБОРАТОРИЯ

М. Чамис и *А. Кирицеску:* Скоростной метод определения жирных веществ в сульфонированных маслах 56
ДОКУМЕНТАЦИЯ 58
ХРОНИКА 64
РЕЦЕНЗИИ 67

SOMMAIRE

Page

*** : Des travaux du II-ième Congrés du P.O.R. 1
*** ; Les grandes tâches de notre industrie chimique 8
A. Dăscălescu : L'utilisation des diagrammes thermodynamiques dans l'étude de la fabrication de l'oxigène 11
M. Esayan et *I. Ciolan* : La butadienne de l'alcohol éthylique en couche fluidisée . . . 31
W. Gorănescu : Perfectionnements tehniques aux pompes à mercure dans les installations d'électrolyse 35
V. Pșemețchi et *S. Zugrăvescu* : Aditives organiques pour les bétons 39
N. Bărbulescu: La condésation de l'aldéhyde acétique avec la cyclohexanone 45
St. Popovici : Quelques considérations sur l'influence du solvent sur les paramètres de l'écuation d'Arrhenius 49

INNOVATIONS

M. Zapan: Dispositif de filtration continue . 54

LABORATOIRE

M. Ceamis et *A. Kiritescu* : Une méthode rapide pour la détermination des matières grasses dans les huiles sulfoniques 56
DOCUMENTATION 58
CHRONIQUE. 64
COMPTES–RENDUS 67

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

*** : Aus den Arbeiten des II-ten Kongresses der R.A.P. 1
*** : Grosse Aufgaben unserer chemischen Industrie 8
A. Dăscălescu : Benützung der thermodynamischen Diagrammen zum Studium der Sauerstoffherstellung 11
M. Esayan und *I. Ciolan* : Butadien aus Aethylalkohol in flüssiger Schicht. 31
W. Gorănescu : Technische Vervollkommnungen der Quecksilberpumpen in den Elektrolyseinstallationen 35
V. Pșemețchi und *S. Zugrăvescu* : Organische Zusätze für Betone. 39
N. Bărbulescu: Die Kondensierung des Acetaldehyds mit dem Cyclohexanon 45
St. Popovici : Betrachtungen über den Lösungsmitteleinfluss auf die Parameter der Arrheniusgleichung 49

NEUERUNGEN

M. Zapan: Kontinierliche Filtrierungsvorrichtung 54

LABORATORIUM

M. Ceamis und *A. Kiritescu* : Schnellmethode für die Bestimmung der Fette in sulfurierten Ölen 56
DOKUMENTATION 58
CHRONIK 64
REZENSIONEN 67

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VII N-rul 1 IANUARIE 1956

DIN LUCRĂRILE CONGRESULUI AL II-LEA AL P.M.R.

RAPORTUL DE ACTIVITATE AL C.C. AL P.M.R.

RAPORT PREZENTAT DE TOVARĂŞUL GH. GHEORGHIU-DEJ, PRIM SECRETAR AL C.C. AL P.M.R.

(Text prescurtat)

ÎNFĂPTUIREA PRIMULUI PLAN CINCINAL

Tovarăşi,

In anii care au trecut de la congresul de unificare, partidul a organizat, a însufleţit şi a condus oamenii muncii pentru înfăptuirea liniei sale generale de construire a socialismului în Republica Populară Romînă. Sub conducerea partidului, poporul nostru a obţinut succese măreţe în opera de construire a bazei economice a socialismului.

In perioada premergătoare naţionalizării principalelor mijloace de producţie, industria din Romînia era într-o stare de ruină şi dezorganizare, datorită politicii de retragere a capitalurilor din producţie şi de sabotaj a capitaliştilor.

După naţionalizare, în perioada planurilor anuale 1949—1950, clasa muncitoare a dus o luptă încordată pentru reorganizarea industriei, pentru atingerea şi depăşirea nivelului producţiei de dinainte de război. Planurile anuale au prevăzut un ritm înalt de creştere a industriei, în special a industriei grele — începerea şi dezvoltarea transformării socialiste a agriculturii, lărgirea schimbului de mărfuri între sat şi oraş, avîntul ştiinţei şi culturii noi, ridicarea nivelului de trai al oamenilor muncii.

In ciuda greutăţilor de tot felul, oamenii muncii au urmat cu entuziasm şi încredere partidul lor, înfăptuind sarcinile importante ale primelor planuri anuale şi depăşind la sfîrşitul anului 1949 nivelul producţiei industriale dinainte de război.

In octombrie şi decembrie 1950 plenarele Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Romîn au luat două hotărîri de excepţională însemnătate, aprobînd planul de zece ani de electrificare şi planul cincinal de dezvoltare a economiei naţionale 1951—1955, care au format de fapt programul economic al partidului în această perioadă.

Au trecut cinci ani de la aceste date importante din istoria partidului nostru, cinci ani în care am avut de luptat cu mari greutăţi, determinate atît de condiţii obiective (lipsa unor materii prime şi materiale, slaba aprovizionare alimentară), cît şi subiective — experienţa redusă pe care o aveau cadrele noastre în privinţa construcţiei şi gospodăriei economice.

A trebuit în acelaşi timp să construim, să învăţăm şi să apărăm tot ceea ce clădeam împotriva furiei oarbe a duşmanului de clasă. Duşmanii foloseau mijloace directe de sabotaj sau de distrugere şi, în acelaşi timp, căutau să strecoare pe diferite căi veninul neîncrederii şi al îndoielii în posibilitatea realizării marilor sarcini hotărîte de partid, la înfăptuirea cărora munceau cu entuziasm oamenii muncii.

Această perioadă a însemnat pentru partidul nostru şi pentru toţi oamenii muncii o călire în focul luptei de clasă împotriva a numeroşi duşmani experimentaţi şi perfizi; dar aceste greutăţi de creştere şi piedicile puse în calea construirii socialismului au fost înfrînte, datorită elanului şi abnegaţiei oamenilor muncii.

O contribuţie importantă au adus inginerii, tehnicienii, intelectualitatea progresistă; cei mai mulţi dintre ei au înţeles însemnătatea patriotică a operei de reconstrucţie socialistă a economiei şi s-au alăturat maselor muncitoare în această măreaţă operă.

In cursul anului 1955 o serie de ramuri importante din industrie şi-au îndeplinit înainte de termen sarcinile din planul cincinal cu privire la volumul producţiei globale pe perioada 1951—1955: industria extractivă petroliferă, a minereurilor feroase şi neferoase, industria construcţiilor de maşini, metalurgiei prelucrătoare, construcţiilor navale, chimică, electrotehnică, industria gazului metan, lemnului, atelierele C.F.R., industria lînii, conservelor de legume şi de fructe, poligrafică, sticlei şi ceramicei, materialelor refractare.

Comitetul Central al Partidului Muncitoresc Romîn poate să raporteze astăzi congresului că *datorită muncii însufleţite a clasei muncitoare, a inginerilor şi tehnicienilor, a desfăşurării largi a întrecerii socialiste, la 10 noiembrie a fost înfăptuită sarcina planului cincinal cu privire la volumul producţiei globale industriale pe perioada 1951—1955 (aplauze puternice, prelungite).*

Volumul producţiei industriale în 1955 este de 2,9 ori mai mare decît în anul 1938 şi de 3,4 ori mai mare decît în 1948. Au fost create noi ramuri industriale care nu existau în Romînia veche: producţia de utilaj petrolifer, de utilaj minier, de utilaj energetic, de tractoare şi maşini agricole, producţia de camioane, sectoare noi ale industriei chimice, extracţia de minereu de uraniu şi altele.

Pe baza proporţiilor fundamentale stabilite de C.C. al P.M.R., în anii puterii populare structura industriei s-a schimbat radical, producţia industriei mijloacelor de producţie a crescut de cca 3,9 ori faţă de 1948, iar producţia obiectelor de consum de 2,9 ori. Putem spune astăzi că industria socialistă în Romînia este o temelie puternică a dezvoltării şi mecanizării întregii economii; ea înregistrează an de an noi succese în privinţa ridicării nivelului tehnic şi al calităţii producţiei.

Faţă de prevederile planului cincinal există însă unele rămîneri în urmă la oţel, laminate, cărbuni, cocs, ciment,

celuloză, în grupa A. şi la unele ţesături, la încălţăminte, zahăr, produse lactate, peşte, în grupa B.

Pe ansamblu industria noastră s-a dezvoltat într-un ritm accelerat, ritm caracteristic ţărilor ce construiesc socialismul şi în care noile relaţii de producţie socialiste au devenit motorul dezvoltării rapide a forţelor de producţie.

INVESTIŢII

Pentru a obţine creşterea însemnată a ramurilor economiei naţionale, statul democrat-popular a făcut investiţii considerabile.

Analiza îndeplinirii investiţiilor în primul cincinal arată că întreaga industrie (inclusiv industria de construcţii) a realizat 62,6% din totalul investiţiilor faţă de 53,4% cît fusese prevăzut în plan; în cadrul industriei grupa A a folosit 50,6% faţă de 42,1% prevăzute, industria construcţiilor 4,6% faţă de 2% prevăzute.

Valoarea utilajelor, cu care a fost înzestrată economia naţională în cursul primului cincinal, reprezintă peste 25 miliarde lei, din care industria constructoare de maşini a asigurat peste 60%.

În cinci ramuri principale ale industriei şi anume: industria petroliferă, energia electrică, siderurgia şi industria construcţiilor de maşini şi industria chimică s-au concentrat cca. 67%, adică 2/3 din totalul investiţiilor din industrie, ceea ce arată direcţia principală a investirii fondurilor. Caracteristic pentru atenţia pe care partidul şi guvernul au acordat-o descoperirii şi dezvoltării bazei de materii prime minerale din R.P.R. este faptul că cca. 34% din totalul investiţiilor industriale s-au realizat în industria extractivă.

În perioada 1948—1955 s-au construit peste 100 noi fabrici, uzine şi alte întreprinderi însemnate, precum şi numeroase întreprinderi de interes local; în acelaşi timp s-au reconstruit, dezvoltat şi dotat cu utilaj modern alte 200 de întreprinderi.

În perioada care s-a scurs au fost alocate investiţii importante pentru cercetări tehnico-ştiinţifice, creîndu-se 55 institute de cercetări şi proiectări ale Academiei R.P.R. şi ale ministerelor, în care lucrează 13.000 de cercetători şi proiectanţi.

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI, AGRICULTURII, COMERŢULUI ŞI TRANSPORTURILOR

În toate ramurile industriei socialiste s-au realizat progrese însemnate. Pentru a ilustra creşterea rapidă a producţiei vom menţiona numai cîteva ramuri: industria petroliferă, industria construcţiilor de maşini şi energia electrică.

Datorită sprijinului permanent şi calificat al inginerilor şi tehnicienilor sovietici, muncii entuziaste şi perseverente a muncitorilor, inginerilor, tehnicienilor romîni din petrol, industria noastră petroliferă a putut obţine în numai cîţiva ani mari succese. *Planul cincinal a fost depăşit la producţie, în 1955, realizîndu-se 10.575.000 tone ţiţei, cu aproape 600.000 tone peste prevederile planului cincinal şi cu aproape 2 milioane mai mult decît cea mai înaltă producţie anuală obţinută sub regimul burghezo-moşieresc; întreaga producţie de ţiţei se prelucrează în ţară (aplauze).*

Cadrele noastre din industria petroliferă şi-au ridicat mult nivelul cunoştinţelor, pe baza studierii lucrărilor tehnice sovietice şi pe baza schimbului de experienţă cu specialiştii sovietici în petrol.

Ritmul mediu anual de creştere a producţiei petrolifere s-a dublat faţă de ritmul maxim de creştere a producţiei de petrol în Romînia capitalisto-moşierească.

Călăuzindu-se după indicaţia marelui Lenin cu privire la rolul electrificării, plenara din 26 octombrie 1950 a Comitetului Central al P.M.R. a dezbătut şi aprobat *planul de electrificare* întocmit pentru o perioadă de 10 ani.

După 5 ani de aplicare a planului, putem raporta cu bucurie congresului că obiectivele principale din această perioadă au fost realizate. *(aplauze).* În aceşti cinci ani au intrat în funcţiune un număr de 20 de centrale electrice noi, puterea disponibilă a fost dublată, realizîndu-se şi pasul înainte al electrificării faţă de celelalte ramuri ale industriei, stabilit de plenară.

Centralele electrice construite permit o rapidă dezvoltare prin adăugirea de noi grupuri electrogene, ceea ce va duce în al doilea cincinal la o sporire şi mai rapidă a puterii şi a producţiei de energie, cu eforturi de investiţii relativ mai mici.

Dacă regimului burghezo-moşieresc i-au trebuit 14 ani (1925—1938) pentru a instala 329.500 kW., adică în medie 23.536 kW pe an, regimul nostru democrat-popular a realizat numai în cursul primului cincinal o putere instalată de 540.000 kW, adică 108.000 kW pe an.

Au fost construite de 7 ori mai multe linii de 110 kV decît aveam în total în 1950, 60% din puterea instalată în centrale electrice a fost interconectată. Ca urmare a electrificării, gradul de mecanizare a producţiei şi de înzestrare energetică a muncii a crescut. Dacă în 1948 consumul de energie electrică pe cap de muncitor industrial era de 1.480 kWh, în 1955 acest consum se ridică la 3.600 kWh.

În 1960 vom produce cca 8 miliarde kWh energie, faţă de 7 miliarde prevăzute în planul de electrificare. Depăşirea producţiei se va face cu cheltuieli de investiţii simţitor mai reduse, datorită îmbunătăţirilor aduse în mers de către muncitorii, tehnicienii şi oamenii de ştiinţă, care şi-au pus priceperea şi entuziasmul lor patriotic în slujba realizării acestui măreţ program al partidului nostru.

În aceste zile, în cinstea congresului nostru, harnicii noştri tuneliştii, însufleţiţi de elan patriotic, au străpuns tunelul de la Bicaz.

Sîntem astăzi în situaţia de a putea ataca şi executa într-un ritm rapid importante şi grele lucrări de construcţii de hidro şi termocentrale electrice, de staţiuni de transformare, de linii de transport.

În anii puterii populare, datorită grijii partidului şi guvernului, au luat fiinţă şi s-au dezvoltat puternice organizaţii de studii şi proiectări, construcţii şi montaje energetice, cu numeroase cadre tinere.

Industria electrotehnică, creată şi dezvoltată de regimul nostru, şi-a îndeplinit planul de producţie globală pe perioada 1951—1955 încă în luna mai 1955. Ea a devenit o puternică ramură a industriei grele cu fabrici profilate, iar productivitatea muncii a crescut cu 122% faţă de 1950, atingînd cea mai înaltă creştere dintre toate ramurile industriei noastre. Industria electrotehnică acoperă azi necesităţile economiei naţionale de echipament, utilaj şi materiale electrotehnice, rămînînd a fi importate numai acelea a căror fabricaţie în ţară nu se justifică din punct de vedere economic.

Trebuie să subliniem că pe lîngă succesele obţinute, în ramura energetică şi electrotehnică mai persistă şi lipsuri serioase, privind: nivelul tehnic al exploatării sistemelor energetice, durata şi calitatea reparaţiilor, consumul specific de combustibil, pierderile în reţele şi altele.

În perioada 1948—1955 s-a dezvoltat rapid şi industria constructoare de maşini.

Au fost construite şi dezvoltate întreprinderi specializate în producţia utilajului petrolifer, minier, a maşinilor agricole, tractoarelor, vagoanelor şi locomotivelor, autocamioanelor, cazanelor cu aburi, motoarelor cu combustiune internă, utilajului de construcţii şi altele.

Producţia globală a industriei constructoare de maşini a crescut în 1955 de 4 ori faţă de 1949. În 1955 se produc de 4,7 ori mai multe motoare cu combustiune internă, de 2,4 ori mai mult utilaj minier, de peste 2 ori mai mult utilaj petrolifer şi de aproape 2 ori mai multe maşini agricole decît în 1950.

Dacă în timpul capitaliştilor întregul utilaj petrolifer era importat, azi industria noastră acoperă nu numai

toate nevoile țării, dar produce și cantități din ce în ce mai importante de utilaj pentru export.

În industria constructoare de mașini au fost puse în fabricație, în perioada 1948—1955, un număr de cîteva sute de tipuri de mașini și aparate noi.

Trebuie subliniat însă că în întreprinderile noastre se fabrică numeroase tipuri de mașini care nu corespund tehnicii celei mai înaintate, iar construcția lor necesită prea mult metal; ele determină o productivitate scăzută și o calitate inferioară a produselor din întreprinderile cărora le sînt destinate.

Atenția proiectanților, inginerilor constructori de mașini și tehnologi trebuie să fie îndreptată, în primul rînd spre examinarea critică a tipurilor de mașini și utilaje pe care le fabrică, spre compararea acestora cu tipurile cele mai perfecționate pe scară mondială, în scopul însușirii și introducerii cu hotărîre a tehnicii cele mai noi.

Numeroasele mașini și utilaje perfecționate ale industriei noastre constructoare de mașini, precum și numărul însemnat de cadre pricepute, crescute în anii primului cincinal, reprezintă o serioasă capacitate de producție care trebuie să fie folosită mai complect în anii următori pentru înzestrarea și ridicarea nivelului tehnic al ramurilor economiei naționale.

Rezultate importante au obținut în primul cincinal și celelalte ramuri ale industriei grele: chimia, metalurgia neferoasă, siderurgia, industria materialelor de construcții, lemnului, celulozei, care de asemenea au realizat ritmuri înalte de creștere.

În anii cincinalului s-au dezvoltat în mod simțitor producția bunurilor de consum, producția industriei ușoare și alimentare.

În primul cincinal, partidul și guvernul au dat o atenție deosebită dotării agriculturii cu mijloace mecanizate. În acest scop au fost organizate 16 întreprinderi industriale specializate în construcția tractoarelor și a mașinilor agricole. Au fost puse în fabricație peste 50 tipuri de mașini agricole; unele mașini speciale, îndeosebi combaine și mașini de recoltat, au fost importate din Uniunea Sovietică. Industria noastră este astăzi în măsură să asigure în mare parte mașinile agricole de largă utilizare necesare agriculturii noastre.

Suprafața arabilă a fost mărită de la 9.400.000 ha. la 9.700.000 ha., prin desțelenirea unor pășuni slab productive și prin lucrări de îmbunătățiri funciare. S-au repus în funcțiune parțial și s-au extins lucrările de irigații în regiunile București, Constanța, Galați, Timișoara, Arad, Oradea și altele.

Ca urmare a măsurilor luate pentru dezvoltarea agriculturii, producția prevăzută la cereale în cincinal pentru anul 1955 a fost depășită încă din anul 1954. Sarcina de 10 milioane tone grîu și porumb, stabilită la consfătuirea organizată de C.C. al P.M.R. în februarie a.c., a fost depășită în 1955 cu cca. 1 milion tone cereale.

În domeniul zootehniei, sarcinile de creștere a șeptelului, stabilite în planul cincinal, au fost în general realizate și depășite la porcine și bovine.

Pe baza succeselor obținute de oamenii muncii din industrie, agricultură, transporturi, comerț, a devenit posibilă realizarea în 1954 a unei sarcini deosebit de importante — desființarea sistemului de aprovizionare pe bază de cartele.

Creșterea producției industriale și agrare, precum și a circulației mărfurilor a fost însoțită de dezvoltarea tuturor ramurilor de transport. Traficul feroviar general a crescut de 2,2 ori față de 1949, transportul cu autovehiculele de 4,7 ori, cel aerian de peste 3 ori.

Din 1948 și pînă în prezent, rețeaua de drumuri naționale s-a îmbunătățit prin modernizarea a peste 1.200 km. drumuri și construcții de poduri în lungime totală de 15.500 m. Totuși, din totalul rețelei de drumuri naționale și regionale, la sfîrșitul anului 1955 numai 15% sînt drumuri moderne.

Poștele și telecomunicațiile au fost de asemenea dezvoltate considerabil.

În domeniul radioficării s-au realizat 11 stații noi de radiodifuziune, s-au instalat o jumătate de milion de difuzoare de radioficare la orașe și sate, iar producția de aparate de radio a ajuns astăzi la 90.000 aparate pe an.

Acesta este tabloul luminos și măreț al realizărilor noastre în industrie, agricultură, comerț, transporturi, în cursul primului cincinal, rodul efortului uriaș al oamenilor muncii în frunte cu clasa muncitoare. *(aplauze prelungite).*

Tovarăși,

Partidul nostru a arătat întotdeauna deschis, în fața întregului popor, nu numai realizările, dar și lipsurile. Dezvăluirea neajunsurilor constituie un factor însemnat în mobilizarea celor ce muncesc în vederea obținerii unor succese tot mai mari în munca și lupta pentru înflorirea economiei și culturii.

Ce lipsuri principale frînează desfășurarea și mai rapidă a construcției noastre economice?

Deși în cîteva ramuri cum ar fi: industria construcțiilor de mașini, a petrolului s-au obținut creșteri însemnate ale productivității muncii, depășindu-se sarcinile planului cincinal, pe ansamblul industriei *productivitatea muncii a crescut numai cu 47,7% în loc de 75%, cît prevedea planul.*

Industria carboniferă a primit în cursul cincinalului investiții de aproape 3 miliarde lei și a fost înzestrată cu un volum important de mașini și mecanisme. Cu toate acestea productivitatea muncii a scăzut în această ramură la 92% față de anul 1950.

Cauza acestei stări de lucruri intolerabilă stă în lipsa de preocupare din partea Ministerului Industriei Cărbunelui și a direcțiilor de mine pentru folosirea din plin a utilajelor și mecanismelor de care dispun minele, pentru introducerea mecanizării complexe a lucrărilor de abataj, încărcare și transport în subteran. Nu se iau măsuri organizatorice pentru generalizarea experienței fruntașilor mineri. Metodele avansate de muncă (abatajele frontale și graficul ciclic) nu sînt aplicate decît în mică măsură.

Organizațiile de partid, sindicale și de tineret nu mobilizează pe muncitori la luptă pentru sporirea productivității muncii, corespunzător cu utilarea tehnică a minelor.

Muncitorii mineri, tehnicienii, inginerii, organizațiile de partid din industria carboniferă nu pot și nu trebuie să se împace cu această situație, căreia trebuie să i se pună capăt cu toată hotărîrea.

În industria siderurgică, alimentară, textilă etc. productivitatea muncii de asemenea n-a crescut decît în mică măsură și a rămas sub prevederile cincinalului.

Principalele cauze ale rămînerii în urmă a productivității muncii sînt slaba preocupare pentru introducerea tehnicii noi, a metodelor înaintate de muncă și a normelor cu motivare tehnică, lipsuri în domeniul organizării muncii, folosirea nesatisfăcătoare a utilajelor și mecanismelor, slaba mecanizare a proceselor grele și cu volum mare de muncă, pierderi din timpul de muncă.

Numai în cursul anului 1954, pierderile de timp productiv în industria republicană ajung aproape la 9 000 000 de zile/om, din care 5,7 milioane datorită absențelor nemotivate și 2,3 milioane absențelor aprobate de conducerea întreprinderilor. Eliminarea acestor pierderi ar fi permis creșterea suplimentară a productivității cu cca. 5%.

Productivitatea muncii n-a constituit o preocupare permanentă nici a ministerelor, a conducătorilor din întreprinderi, a sindicatelor și nici a organizațiilor de partid.

Avem un număr mare de fruntași în toate ramurile industriei. Nu există astăzi întreprindere fără fruntași. Ei reprezintă o mîndrie a poporului nostru; unii dintre ei lucrează în contul anilor celui de-al 2-lea plan cincinal

Oare nu este în interesul oamenilor muncii ca odată cu popularizarea fruntaşilor să fie mobilizaţi cei mai luminaţi muncitori, tehnicieni şi ingineri din întreprinderi pentru stabilirea măsurilor organizatorice concrete în vederea generalizării metodelor avansate de muncă?

Fără îndoială că introducerea cu curaj a metodelor înaintate de muncă şi de organizare, potrivit cu mărimea întreprinderii şi specificul producţiei, va aduce mari avantaje atît statului cît şi colectivelor acestor întreprinderi. In această muncă trebuie să fie antrenate cadrele cele mai experimentate în domeniul organizării, — înzestrate cu serioase cunoştinţe practice şi tehnico-economice.

O creştere cu numai 1% a productivităţii muncii în industria socialistă ar da o producţie suplimentară în valoare de aproape 450.000.000 lei pe an.

Se ştie că normarea tehnică a muncii are o mare importanţă pentru creşterea productivităţii muncii. I. V. Stalin a subliniat că normele tehnice constituie o mare forţă regulatoare şi organizatoare a producţiei, că fără norme tehnice nu este posibilă planificarea economiei. Normarea tehnică a muncii încă nu este organizată în mod satisfăcător.

Răspunderea revine conducerii întreprinderilor, comitetelor sindicale şi organizaţiilor de partid, dar mai ales direcţiilor generale, ministerelor şi C.S.P. care nu iau măsuri pentru a pune normarea tehnică pe baze ştiinţifice în vederea întăririi efectului stimulativ al normelor, creşterii productivităţii şi reducerii preţului de cost.

De cele mai multe ori se folosesc norme statistice, stabilite pe bază de aprecieri.

Normele tehnice trebuie stabilite în mod ştiinţific, corespunzător cu nivelul actual de utilare tehnică a întreprinderilor noastre şi al experienţei în producţie acumulate de masa muncitorilor, norme care evoluează pe măsura progresului tehnic al întreprinderilor. Astfel de norme vor stimula iniţiativa şi eforturile muncitorilor pentru sporirea masei produselor pe baza creşterii productivităţii muncii — singura cale de ridicare a nivelului de trai.

Introducerea normelor tehnice, sporirea productivităţii muncii, precum şi îmbunătăţirea muncii aparatului administrativ trebuie să ducă la economii de forţe de muncă spre a putea acoperi necesităţile ramurilor care duc o lipsă acută de braţe de lucru. Numai realizarea creşterii productivităţii muncii prevăzute în 1955 ar fi eliberat cca. 130 mii de muncitori pentru aceste nevoi.

Productivitatea muncii poate şi trebuie să facă salturi însemnate prin generalizarea metodelor avansate de muncă, prin folosirea deplină a utilajului, prin întrebuinţarea completă a timpului de lucru, prin înlocuirea în procesul tehnologic a ceea ce este învechit şi introducerea cu hotărîre a tehnicii noi.

In vederea creşterii rapide a productivităţii muncii accentuării caracterului stimulativ al normelor şi al sistemului de salarizare, va fi necesar să se înfiinţeze un organ de specialitate — Comitetul pentru probleme de muncă şi salarii — pe lîngă Consiliul de Miniştri.

Industria noastră dispune de rezerve uriaşe pentru *reducerea preţului de cost.*

Nerealizarea sarcinii de reducere cu 23% a preţului de cost pe întreaga industrie a lipsit economia naţională în cursul cincinalului de importante economii.

Reducerea numai cu 1% a preţului de cost în industria republicană reprezintă, în 1955, aproape 320 000 000 lei Pe ramuri, prin reducerea cu 1% a preţului de cost s-ar putea obţine în industria electroenergetică peste 20 000 000 kWh. energie electrică, în industria carboniferă aproape 100 000 tone cărbune, în industria siderurgică 21 000 tone fontă, sau aproape 21 000 tone oţel Siemens Martin, în industria forestieră aproape 110 000 m³ buşteni de gater de fag, sau peste 43 000 m³ de cherestea răşinoasă, în industria textilă peste 5 600 000 m. ţesături de bumbac, în industria încălţămintei cca. 216 000 perechi de pantofi bărbăteşti.

Reducerea preţului de cost trebuie privită ca o problemă centrală a întregii organizări a producţiei, trebuie să devină o preocupare vie şi permanentă a ministerelor, a direcţiilor generale, a conducerilor întreprinderilor, a organelor şi organizaţiilor de partid, a comitetelor sindicale, a fiecărui om al muncii şi în primul rînd a fiecărui comunist.

Avem încă multe de făcut pentru îmbunătăţirea *calităţii producţiei.* Este necesar să se ţină seama că cerinţele consumatorilor au crescut — azi trebuie să dai produse ieftine şi de calitate bună. Or, sînt încă conducători de întreprinderi care nu se gîndesc întotdeauna la piaţă, nu au în vedere că scopul producţiei este satisfacerea nevoilor economiei şi ale oamenilor muncii la un nivel din ce în ce mai ridicat şi că producţia nu este un scop în sine, că nu este suficient să realizezi sarcina producţiei globale, atunci cînd nu ai realizat producţia-marfă în sortimentele şi calitatea cerută de consumatori.

De cele mai multe ori calitatea necorespunzătoare a produselor se datoreşte lipsei de pregătire tehnică amănunţită înainte de punerea în fabricaţia de serie a produselor. Unele întreprinderi de construcţii de maşini şi electrotehnice lansează în fabricaţie produse a căror documentaţie tehnologică nu a fost pusă la punct, nu verifică şi nu experimentează prototipurile, nu corectează deficienţele în pregătirea tehnică, înainte de lansarea producţiei de serie.

Calitatea producţiei, cheltuielile de producţie, folosirea deplină a capacităţii de producţie sînt determinate în mare măsură de profilarea, specializarea şi cooperarea întreprinderilor.

CREŞTEREA VENITULUI NAŢIONAL ŞI A NIVELULUI DE TRAI IN PERIOADA 1948—1955

Tovarăşi,

Succesele obţinute în toate ramurile economiei naţionale au avut drept urmare o importantă sporire a venitului naţional şi o îmbunătăţire a nivelului de trai material şi cultural al oamenilor muncii de la oraşe şi sate.

Astăzi, spre deosebire de trecut, venitul naţional creat de poporul muncitor serveşte la dezvoltarea economiei şi culturii socialiste.

Venitul naţional al Republicii Populare Romîne a crescut în 1955 de peste două ori şi jumătate faţă de 1948 şi aproximativ de 2 ori mai mult decît în 1938.

In primul plan cincinal, aproximativ trei sferturi din venitul naţional a fost repartizat ca fond de consum pentru folosinţa oamenilor muncii de la oraşe şi sate, pentru satisfacerea nevoilor materiale şi culturale, iar restul de un sfert a fost destinat pentru fondul de acumulare, care a asigurat în această perioadă dezvoltarea producţiei industriale şi agricole, a transporturilor şi circulaţiei mărfurilor, precum şi dezvoltarea culturii în folosul poporului muncitor.

Regimul democrat-popular a asigurat pe deplin dreptul la muncă prin crearea de noi fabrici şi uzine, şantiere, staţiuni de maşini şi tractoare, gospodării agricole de stat, instituţii de învăţămînt şi de cercetări ştiinţifice, de sănătate şi de cultură.

In anii 1951—1955, economia, cultura şi sănătatea publică au primit cca. 97 000 cadre medii tehnice şi aproape 50 000 de cadre cu pregătire superioară. Imensa majoritate a muncitorilor cărora li s-a încredinţat de către partid conducerea întreprinderilor naţionalizate şi-au însuşit cunoştinţele tehnice şi economice necesare; mulţi dintre ei au urmat cursuri de specialitate şi au devenit ingineri, fiind la înălţimea încrederii acordate.

O mare însemnătate în îmbunătăţirea pregătirii profesionale a muncitorilor calificaţi şi a maiştrilor a avut-o hotărîrea din anul acesta a partidului şi guvernului,

hotărîre prin care învăţămîntul profesional a fost legat de producţie, de întreprinderi.

Salariul real al muncitorilor a crescut în 1955 cu 28% faţă de anul 1950, pe calea creşterii salariului mediu şi pe calea reducerii preţurilor bunurilor de larg consum.

In 1955 statul a cheltuit pentru acţiunile social-culturale de cîteva ori mai mult decît în 1938, iar în perioada 1948—1955 s-au cheltuit 32,6 miliarde lei pentru învăţămînt şi burse, asistenţă medicală, pentru odihna oamenilor muncii şi a copiilor lor, pentru înflorirea artei şi literaturii.

In afară de această sumă, pentru asigurarea dezvoltării bazei materiale a culturii, învăţămîntului, sănătăţii şi sportului, în cursul primului nostru plan cincinal s-au investit peste 3,5 miliarde lei. S-au construit şcoli, institute pentru pregătirea cadrelor superioare şi pentru cercetări ştiinţifice, teatre, cinematografe, muzee, cămine culturale, spitale, dispensare şi terenuri sportive.

Invăţămîntul a luat o mare dezvoltare, transformîndu-se fundamental atît în ce priveşte organizarea cît şi conţinutul.

Numărul şcolilor elementare şi medii a crescut, îndeosebi al şcolilor de 7 ani în centre muncitoreşti şi la sate. Mase importante de elevi au fost cuprinse în şcoli. A crescut numărul facultăţilor şi al institutelor şi s-a mărit numărul studenţilor. Conţinutul învăţămîntului a fost simţitor îmbunătăţit; au fost perfecţionate metodele de predare; s-a îmbunătăţit compoziţia socială a elevilor şi s-a creat o nouă atitudine faţă de studiu. S-a intensificat munca de perfecţionare a cadrelor didactice.

Au fost create condiţii de studiu şi pentru oamenii muncii aflaţi în producţie. S-au înfiinţat şcoli pentru tineretul muncitoresc şi sătesc şi a luat avînt învăţămîntul fără frecvenţă, care permite oamenilor muncii să facă studii medii şi superioare fără să părăsească producţia.

Azi, în Republica Populară Romînă, sînt asigurate cele mai largi condiţii dezvoltării învăţămîntului minorităţilor naţionale în limba maternă.

In învăţămîntul superior a fost organizată cercetarea ştiinţifică, care în ultimii ani se dezvoltă cu avînt.

RAPORTUL ASUPRA PROIECTULUI DE DIRECTIVE CU PRIVIRE LA CEL DE AL DOILEA PLAN CINCINAL DE DEZVOLTARE A ECONOMIEI NAŢIONALE PE ANII 1956—1960

RAPORT PREZENTAT DE TOVARĂŞUL CHIVU STOICA, PREŞEDINTE AL CONSILIULUI DE MINIŞTRI AL REPUBLICII POPULARE ROMÎNE

(Text prescurtat)

Ţara noastră întruneşte toate condiţiile pentru dezvoltarea multilaterală a *industriei chimice*. Aşa cum a arătat Raportul de activitate al C.C. al P.M.R., partidul are în vedere elaborarea în viitor a unui program complex de dezvoltare a industriei chimice pe termen de 10—15 ani. In acest sens, Proiectul de Directive prevede sporirea producţiei globale a industriei chimice de 2,5—3 ori.

O atenţie deosebită se va acorda celei mai noi ramuri a industriei chimice, petrochimia, care se ocupă cu prelucrarea chimică a petrolului, a gazelor de sondă şi a gazelor de cracare.

Se va construi, pentru prima dată în ţara noastră, o uzină de cauciuc sintetic. In perioada celui de-al doilea cincinal va fi pusă în funcţiune o uzină cu o capacitate de 25.000 tone, urmînd ca în anii următori uzina să fie dezvoltată în continuare pînă la capacitatea finală proiectată de 50.000 tone.

Se vor construi uzine noi pentru producerea fibrelor sintetice de calitate superioară, înlocuitori de valoare ai lînei, mătasei şi bumbacului obţinîndu-se în prima etapă o capacitate de 7.000 tone pe an.

O dezvoltare foarte largă se va realiza în industria maselor plastice şi a răşinilor sintetice, construindu-se capacităţi pînă la 10.000 tone pe an.

Masele plastice vor fi folosite în construcţia de maşini şi în industria electrotehnică, la izolarea cablurilor, ca înlocuitori de piele cu calităţi superioare, în unele privinţe, produselor naturale, precum şi în fabricarea unui număr considerabil de sortimente de articole de uz casnic, şcolar, jucării şi altele. Răşinile sintetice vor fi folosite în industria placajului şi a plăcilor aglomerate, prin care se vor valorifica cantităţile uriaşe de rumeguş şi deşeuri lemnoase care azi se risipesc.

Uzinele de cocs pun la dispoziţia industriei chimice un număr important şi valoros de produse necesare dezvoltării industriei de coloranţi şi produse chimico-farmaceutice.

Producţia de coloranţi se va mări de 1,6—1,8 ori prin dezvoltarea fabricilor existente, iar sortimentele vor creşte de la 55, cît au fost realizate în primul cincinal, la 180. Se vor realiza instalaţiile pentru coloranţi de nuanţe vii, rezistenţi la lumină şi spălare.

Producţia industriei de medicamente va creşte de 3 ori în această perioadă. Se va construi o nouă fabrică de sinteză organică pentru medicamente, se va lărgi producţia de antibiotice. Se va dezvolta industria extractelor din plante medicinale.

Industria de celuloză va lua o dezvoltare importantă, folosindu-se ca materie primă stuful din Delta Dunării.

In al doilea cincinal se vor pune în funcţiune uzine cu o capacitate de 50.000 tone, urmînd ca, în al treilea cincinal, această capacitate să crească la 100.000 tone. Aceasta va permite creşterea producţiei de hîrtie. Se va pune în funcţiune o fabrică de hîrtie cretată, una de carton duplex-triplex şi se vor mări capacităţile de producţie existente. Va începe construcţia unei mari fabrici de hîrtie pentru ambalaj. Din celuloza din stuf se va obţine o viscoză foarte bună pentru lărgirea producţiei de fire şi fibre artificiale, în care scop se va construi o uzină cu o capacitate de 10.000 tone pe an, într-o primă etapă.

Producţia acidului sulfuric va creşte de 2,3 ori folosindu-se piritele sărace şi valorificarea complexă a piritelor cuprifere.

Producţia de amoniac din gaz metan va înregistra o creştere de 7 ori faţă de primul cincinal.

In vederea asigurării agriculturii cu îngrăşăminte, se va pune în funcţiune o nouă fabrică de îngrăşăminte fosfatice de 100.000 tone pe an şi se va construi o uzină de îngrăşăminte azotoase, cu o capacitate de 150.000—200.000 tone pe an.

Pentru mărirea volumului de produse sodice va creşte capacitatea fabricii de sodă de la Ocna Mureşului pînă la 200.000 tone pe an şi se va pune în funcţiune o nouă fabrică de produse sodice, cu o capacitate, într-o primă etapă, de 150.000 tone pe an.

Pe baza folosirii unei tehnici moderne şi a unei tehnologii înaintate de fabricaţie, producţia de sodă va creşte de 4 ori.

Pentru combaterea dăunătorilor din agricultură se vor moderniza şi mări instalaţiile existente şi se va construi o nouă uzină cu o capacitate de 25.000 tone clor pe an şi 30.000 tone sodă electrolitică pe an.

SARCINILE CELUI DE-AL DOILEA PLAN CINCINAL IN DOMENIUL INVESTIŢIILOR ŞI AL INTRODUCERII TEHNICII NOI

Sarcinile sporirii producţiei industriale şi agricole vor fi realizate în al doilea cincinal, atît pe seama îmbunătăţirii folosirii mijloacelor de producţie existente şi, îndeosebi, prin mărirea capacităţii, pe baza modernizării lor, cît şi pe seama înfăptuirii unui mare program de construcţii capitale. Corespunzător cu aceasta, Proiectul de Directive prevede alocarea sumei de cca. 105—110 miliarde lei pentru lucrările capitale economice şi social-culturale, din care pentru lucrările de construcţii-montaj cca. 60—63 miliarde lei.

Repartiţia investiţiilor pe ramuri oglindeşte consecvent politica partidului de dezvoltare cu prioritate a industriei şi, în cadrul acesteia, a industriei producătoare de mijloace de producţie, ca o condiţie hotărîtoare a avîntului continuu al tuturor ramurilor economiei naţionale şi al satisfacerii nevoilor mereu crescînde ale poporului muncitor *(aplauze)*.

Investiţiile pentru industrie vor reprezenta 56% din volumul total, din care 50% pentru industria mijloacelor de producţie şi 6% pentru industria bunurilor de larg consum. Pentru agricultură şi silvicultură se alocă 12,5% din totalul investiţiilor, cu peste 70% mai mult decît în primul cincinal. Lucrările capitale în transporturi şi comunicaţii vor reprezenta 11,5%, iar cele din industria construcţiilor 2,5% din totalul investiţiilor. Grija pentru bună starea oamenilor muncii se oglindeşte în alocarea unor sume reprezentînd 17,5% din totalul investiţiilor, pentru lucrări cu destinaţie social-culturală.

Proiectul de Directive trasează sarcini importante în ceea ce priveşte utilizarea raţională, gospodărească şi cu maximum de eficacitate economică a mijloacelor destinate investiţiilor. Efortul principal trebuie îndreptat, în primul rînd, în direcţia terminării şi punerii în funcţiune a unităţilor aflate în construcţie.

Se prevede de asemenea ca partea principală a sporului capacităţilor de producţie să fie obţinută pe seama lărgirii şi reutilării întreprinderilor existente la nivelul tehnicii noi şi, numai în al doilea rînd, prin construirea de unităţi noi, acolo şi în măsura în care sporul de capacitate obţinut pe aceste căi va fi insuficient.

Pentru a împiedica împrăştierea resurselor materiale şi de muncă şi pentru a reduce durata construcţiilor şi costul lucrărilor, se prevede restrîngerea numărului de şantiere în construcţie simultană.

Imbunătăţirea mai departe a repartiţiei teritoriale a forţelor de producţie trebuie asigurată printr-o amplasare raţională a noilor unităţi ce vor fi construite

Interesele dezvoltării economiei naţionale cer ca în cel de-al doilea plan cincinal să se obţină noi şi importante realizări în direcţia introducerii tehnicii noi în toate ramurile economiei *(aplauze)*.

In această privinţă, Raportul de activitate al C.C. al P.M.R. trasează următoarele sarcini:

„Ridicarea nivelului tehnic în toate ramurile economiei naţionale şi obţinerea unei creşteri considerabile a productivităţii muncii în industrie, transporturi, prin:

— Folosirea mai completă a capacităţilor de producţie existente şi perfecţionarea utilajelor, maşinilor şi agregatelor în funcţiune.

— Introducerea treptată a tehnicii noi şi a procedeelor tehnologice superioare, începînd cu întreprinderile care au un rol determinant în ramura de producţie respectivă. In acest scop: se vor generaliza metodele avansate de muncă folosite de fruntaşii în producţie; în domeniul perfecţionării tehnologiei se vor introduce cu perseverenţă mecanizarea complexă şi automatizarea proceselor de producţie în principalele întreprinderi; o atenţie deosebită se va da creşterii accentuate a indicilor de folosire a utilajelor.

— Dezvoltarea producţiei în serie, prin specializarea şi cooperarea întreprinderilor, îndeosebi în industria constructoare de maşini şi industria electrotehnică, pîrghiile principale de utilare a economiei naţionale cu maşini, utilaj, agregate şi aparate perfecţionate.

Rezultatul acestor măsuri trebuie să fie o reducere simţitoare a cheltuielilor de producţie şi de circulaţie în economie".

Introducerea tehnicii noi nu înseamnă nicidecum că tehnica veche trebuie aruncată. Maşinile existente trebuie modernizate pentru a le ridica calitatea şi performanţele în exploatare.

Trebuie să se înfăptuiască cu fermitate măsurile pentru perfecţionarea proceselor tehnologice şi pentru introducerea procedeelor tehnologice moderne, în special în industria petroliferă, în metalurgia feroasă şi neferoasă şi în industria construcţiilor de maşini.

SARCINILE CELUI DE-AL DOILEA PLAN CINCINAL CU PRIVIRE LA CREŞTEREA PRODUCTIVITAŢII MUNCII ŞI A REDUCERII PREŢULUI DE COST

Creşterea productivităţii muncii în toate ramurile economiei naţionale constituie una din sarcinile fundamentale ale celui de-al doilea plan cincinal, o condiţie de bază în lupta pentru dezvoltarea forţelor de producţie ale ţării şi pentru ridicarea bunei stări a celor ce muncesc.

Potrivit Proiectului de Directive, productivitatea muncii trebuie să crească cu cel puţin 45—50% în industrie, cu 50—55% în construcţii şi cu 40—45% în sectorul agricol de stat.

Din totalul sporului producţiei industriale prevăzut pentru al doilea plan cincinal, 75—80% trebuie obţinut pe seama creşterii productivităţii muncii. Baza trainică a creşterii productivităţii muncii o constituie dezvoltarea multilaterală a progresului tehnic, perfecţionarea organizării producţiei, ridicarea nivelului cultural şi tehnic al muncitorilor, tehnicienilor, inginerilor, şi organizarea mai bună a întrecerii socialiste *(aplauze)*.

In conformitate cu aceasta, trebuie introduse cu mai mult curaj tehnica nouă şi tehnologia modernă în producţie şi luate măsurile necesare pentru îmbunătăţirea organizării muncii şi a producţiei.

Trebuie luate măsuri practice organizatorice pentru generalizarea metodelor avansate de muncă şi a experienţei fruntaşilor în producţie, pentru îmbunătăţirea organizării schimbului de experienţă între întreprinderile fruntaşe şi cele rămase în urmă din punct de vedere al

nivelului tehnic şi al organizării producţiei, precum şi pentru stimularea mişcării de masă a inovatorilor şi raţionalizatorilor.

În cursul celui de-al doilea cincinal trebuiesc introduse la întreaga producţie de serie norme cu motivare tehnică.

Normele tehnice vor fi elaborate ţinîndu-se seama de tehnica existentă şi de tehnica nouă care se introduce în întreprinderi, de creşterea gradului de mecanizare şi automatizare a proceselor tehnologice, de îmbunătăţirea organizării producţiei, de ridicarea nivelului de calificare a muncitorilor şi de introducerea pe scară largă a metodelor avansate de muncă ale fruntaşilor.

Revizuirea periodică a normelor se va face cu mobilizarea colectivelor întreprinderilor, prin atragerea fruntaşilor şi specialiştilor cu pregătire tehnică şi experienţă bogată de producţie.

Organizaţiile de partid sînt datoare să îndrumeze şi să controleze cum se ocupă direcţiile întreprinderilor şi comitetele sindicale de îmbunătăţirea normelor şi reducerea preţului de cost.

Pe baza introducerii tehnicii noi, a perfecţionării proceselor de producţie şi a normării tehnice, a îmbunătăţirii activităţii şi ieftinirii aparatului de stat, central şi local, precum şi a aparatului administrativ din sectoarele de producţie şi de deservire, va trebui să se realizeze economii de forţe de muncă în vederea asigurării acoperirii necesarului sectoarelor care duc lipsă de braţe de muncă.

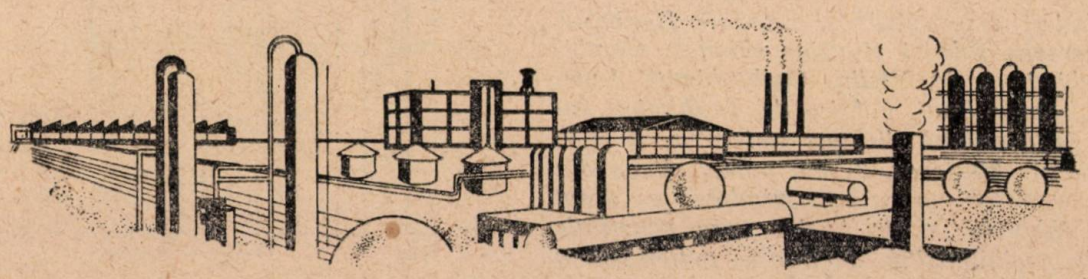
Un factor de seamă al dezvoltării neîntrerupte a economiei naţionale şi al ridicării nivelului de trai al celor ce muncesc, îl constituie reducerea preţului de cost. În legătură cu aceasta, Proiectul de Directive arată că reducerea continuă şi sistematică a preţului de cost al producţiei în industrie, transporturi, construcţii, agricultură, circulaţia mărfurilor, trebuie să fie considerată ca una dintre sarcinile centrale ale celui de-al doilea cincinal.

Preţul de cost trebuie să fie redus în anii cincinalului cu cel puţin 15—20% în industria republicană, cu cel puţin 10% în transporturi, iar în construcţii cu cel puţin 20% faţă de preţul de deviz al anului 1955, în S.M.T. — cu cel puţin 34% faţă de preţul de cost efectiv din anul 1955, iar al principalelor produse ale G.A.S. (cereale, lapte de vacă, struguri, carne de porcine) în medie cu cel puţin 12,5% faţă de preţul de cost planificat pe anul 1955.

Cheltuielile de circulaţie vor trebui micşorate cu cel puţin 20% faţă de nivelul anului 1955.

Îndeplinirea sarcinilor cu privire la reducerea preţului de cost impun necesitatea mobilizării însemnatelor rezerve ale reducerii cheltuielilor de producţie şi circulaţie existente, înfăptuirea cu fermitate a regimului de economii *(aplauze)*.

Este necesar ca, pe lîngă ridicarea productivităţii muncii, în vederea reducerii preţului de cost să se asigure o cheltuire economicoasă a resurselor materiale, băneşti şi de muncă, să se folosească în mod raţional şi cu socoteală mijloacele statului şi să se manifeste o grijă deosebită pentru îmbunătăţirea activităţii financiare şi economice a întreprinderilor. Aceasta înseamnă că trebuie să se înfăptuiască cel mai sever regim de economii, să se intensifice lupta împotriva rebuturilor, a cheltuielilor neproductive, să se folosească unele tipuri de materiale economicoase, să se folosească pe scară largă înlocuitori corespunzători pentru materialele scumpe şi deficitare.



MĂREȚELE SARCINI ALE INDUSTRIEI NOASTRE CHIMICE

Cel de al II-lea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn — eveniment de însemnătate istorică în viața poporului nostru, ne-a trasat un luminos program de muncă și de luptă pentru construirea socialismului în patria noastră.

In acest program, industria chimică ocupă un loc de frunte, ca una din ramurile economiei naționale ce are asigurată baza de materii prime pentru o dezvoltare necunoscută încă.

In raportul de activitate al C.C. al P.M.R. prezentat de tovarășul Gh. Gheorghiu-Dej, în raportul asupra proiectului de directive ale Congresului cu privire la cel de al doilea plan cincinal prezentat de tovarășul Chivu Stoica, în Directivele Congresului și discuțiile ce au avut loc, industriei chimice i s-a acordat o deosebită atenție.

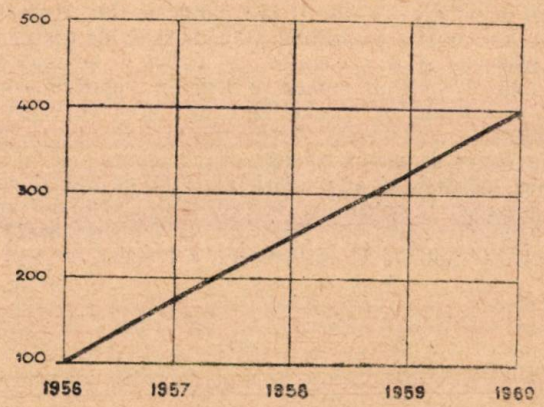
Aprecierile conducătorilor iubiți ai partidului și poporului nostru cu privire la realizările industriei chimice, la perspectivele mărețe ce se deschid în cel de al doilea plan cincinal, la competența cadrelor noastre de muncitori, ingineri și tehnicieni, au umplut de bucurie inimile lucrătorilor din industria chimică. Este pentru prima oară în istoria țării noastre cînd se acordă sectorului chimiei o asemenea înaltă prețuire și ea constituie pentru noi toți un imbold puternic de a traduce în viață mărețele sarcini trasate de Congres.

Studierea materialelor Congresului, constituie pentru lucrătorii din industia chimică, prilejul cunoașterii amănunțite a sectorului în care ei activează, imaginea clară a perspectivelor nebănuite ce se deschid industriei chimice din țara noastră, oamenilor muncii ce activează în acest sector.

Primul nostru plan cincinal a pus bazele dezvoltării unei puternice industrii chimice. Intre cele o sută de noi fabrici și uzine construite în perioada 1948—1955 și cele două sute de întreprinderi reconstruite și reutilate figurează și numeroase fabrici și uzine chimice. Combinatul chimic I. V. Stalin, Carbochimul, Argeșul, Uz. Petru Poni, Fabrica de Antibiotice, fabricile de acetilenă din gaz metan nr. 1 și 2, Combinatul chimic nr. 2, iată numai cîteva din uzinele moderne cu care se mîndresc pe drept cuvînt chimiștii noștri, uzine care constituie expresia posibilităților de creație nelimitată a unui popor liber într-o țară liberă.

Cum să nu fii mîndru cînd vezi că producția acidului sulfuric — fonta industriei chimice — a crescut de la 43 900 t în 1938 la 92 000 t în 1955 ; că producția de carbonat de sodiu a crescut în aceeași perioadă de la 35 000 t la 80 000 t, că producția chimică în totalitatea ei a crescut de la 9 348 milioane lei la 50 530 milioane lei ; că industria de coloranți inexistentă pînă acum cîțiva ani acoperă 75% din nevoile țării; că industria chimico-farmaceutică produce peste 600 de medicamente al căror preț este în necontenită reducere.

Această legitimă mîndrie de cetățean al Republicei Populare Romîne, de lucrător din sectorul industriei chimice, de beneficiar direct al unei vieți însorite, capătă un conținut nou, mai adînc, atunci cînd ți se desfășoară prin fața



Creșterea producției globale a industriei chimice în cel de al doilea plan cincinal.

ochilor, în toată amploarea lui tabloul perspectivei mărețe deschise de cel de al doilea cincinal.

In perioada 1956—1960 producția globală a industriei chimice va crește de 2,5—3 ori.

Producția de sodă calcinată va crește circa de 4 ori, cea de sodă caustică de 3,5 pînă la

Creșterea producției principalelor produse chimice

4 ori, cea de clor de 4,5 pînă la 5,5 ori, acid sulfuric circa 2,3 ori, îngrășăminte chimice 4,2 ori, anvelope 1,7 pînă la 2 ori, coloranți 1,6

pînă la 1,8 ori, producţia de mase plastice, fibre şi fibre sintetice va atinge în 1960 16—17 mii tone, cea de cauciuc sintetic 25 000 tone.

In anii ce urmează, măreţe construcţii de fabrici şi uzine chimice se vor înălţa pe pămîntul patriei noastre. O uzină de cauciuc sintetic cu o capacitate finală de 50 000 t, o fabrică de medicamente de sinteză, uzine de fibre sintetice şi de mase plastice, uzine de valorificarea complexă a stufului din Delta Dunării cu o capacitate de 50 000 t celuloză, capacitate care va creşte la 100 000 t la începutul celui de al treilea cincinal. In aceste uzine se vor obţine drojdie furajeră, plăci de construcţie, furfurol, alcool, etc. O fabrică de hîrtie cretată, o fabrică de carton duplex-triplex, o mare fabrică de hîrtie pentru ambalaj. Se va termina fabrica de îngrăşăminte azotoase cu o capacitate de 100 000 t/an şi se va construi o nouă fabrică de îngrăsăminte azotoase cu o capactiate de 150 000 t pînă la 200 000 t/an. In sectorul clorosodicelor se va construi o nouă uzină cu o capacitate de 25 000 t clor şi 30 000 t sodă electrolitică, se va termina noua fabrică de sodă cu o capacitate de 150 000 t/an şi se va dezvolta UPSOM-ul pînă la capacitatea de 200 000 t/an.

Gazele de rafinărie şi gazul metan vor deveni în anii ce urmează materii prime de bază ale industriei noastre chimice. Petrochimia va cunoaşte o dezvoltare foarte mare.

Legat de aceasta, sectorul de cercetări şi proiectări va fi dezvoltat corespunzător pentru a putea pune la dispoziţia sectorului de producţie toate elementele necesare aplicării unei tehnologii avansate.

Acest măreţ plan de dezvoltare a industriei noastre chimice se înfăptuieşte sub îndrumarea partidului clasei noastre muncitoare pe baza asigurării tuturor condiţiilor necesare unei asemenea dezvoltări.

In raportul de activitate al C.C. al P.M.R. prezentat de către tovarăşul Gh. Gheorghiu-Dej, se arată că „ţara noastră are toate condiţiile necesare pentru dezvoltarea unei puternice industrii chimice.

In primul rînd, Romînia are însemnate bogăţii naturale de ţiţei, gaz metan, cărbune, stuf, lemn, sare, minereuri neferoase şi nemetalifere, care constituie o bază bogată şi variată pentru dezvoltarea industriei chimice.

In al doilea rînd, avem cadre competente şi entuziaste de ingineri şi specialişti în chimie, care-şi ridică neîncetat nivelul cunoştinţelor tehnico-ştiinţifice. S-a creat posibilitatea de a acoperi nevoile de forte de muncă ale industriei chimice prin pregătirea lor în întreprinderile şi institutele chimice existente, precum şi în ramurile înrudite.

In al treilea rînd este asigurată energia electrică necesară prelucrării acestor valoroase bogăţii naturale şi în deosebi energia electrică ieftină produsă de hidrocentrale.

In al patrulea rînd, industria construcţiilor de maşini existentă în ţara noastră poate realiza o mare parte din sarcina de construire a instalaţiilor şi agregatelor necesare industriei chimice.

O condiţie de cea mai mare însemnătate este ajutorul prietenesc al ţărilor lagărului socialist şi în primul rînd al Uniunii Sovietice, care are o puternică industrie chimică, înzestrată cu tehtica cea mai nouă şi este mare producătoare de utilaj chimic".

Avînd la îndemînă toate condiţiile necesare pentru dezvoltarea sectorului într-un ritm accelerat, depinde numai de noi, de modul cum vom şti să organizăm şantierele viitoarelor uzine, de modul de realizare al investiţiilor, de organizarea şi ieftenirea producţiei, de creşterea productivităţii muncii şi de reducerea preţului de cost, de introducerea accelerată şi continuă a tehnicii noi şi alţi factori tehnico-organizatorici, pentru a putea traduce cu cinste în viaţă măreţele sarcini ale celui de al doilea cincinal.

Pentru lucrări capitale, în perioada 1956—1960 Directivele Congresului prevăd alocarea unei sume de circa 105—110 miliarde lei, din care pentru lucrările de construcţii montaje, circa 60—63 miliarde lei. Din această sumă, industria mijloacelor de producţie, printre care se numără şi industria chimică primeşte 50%.

Sarcina trasată de directive, este ca în prima parte a cincinalului eforturile pentru investiţii să fie îndreptate în special spre terminarea şi punerea în funcţiune a unităţilor aflate în construcţie. Darea în funcţiune în termenele planificate a uzinei de sodă, a uzinei de îngrăsăminte fosfatice, a UPSOM-ului, a fabricii de hîrtie cretată, a noilor secţii ale fabricii de antibiotice, trebuie să constituie una din preocupările centrale ale lucrătorilor din industria chimică.

Direcţiile generale productive, întreprinderile cu sarcini mari de investiţii, Direcţia de investiţii şi control proiecte, întreprinderile de construcţii şi monaj, MONCHIM şi întreprinderea de construcţii şi montaj pentru hîrtie, celuloză, stuf, institutele IPROCHIM şi ICPHS trebuie să lupte neîncetat pentru o organizare perfectă a şantierelor, folosirea judicioasă a materialelor, folosirea proiectelor tip şi asigurarea în termenele planificate a documentaţiei tehnice necesare construcţiilor şi montajelor, scăderea costului lucrărilor de construcţie şi montaj.

„Productivitatea muncii este în ultimă analiză, factorul cel mai important, cel mai de seamă al victoriei noii orînduiri sociale" — *ne învaţă V. I. Lenin* *). *De aceea, Directivele*

* Lenin: Marea Iniţiativă, Ed.E.P.L.P. 1903, pag. 23.

Congresului prevăd ca productivitatea muncii să crească cu cel puţin 45—50% în industrie, 50—55% în construcţii şi 40—45% în sectorul agricol de Stat.

„Producţia industrială — spun Directivele — va creşte pe seama creşterii productivităţii muncii, în proporţie de cel puţin 75—80%, condiţie principală pentru construirea socialismului, pentru avîntul continuu şi dezvoltarea multilaterală a economiei naţionale, pentru creşterea salariului real şi a nivelului de trai al oamenilor muncii din ţara noastră".

Pentru aducerea la îndeplinire a acestei sarcini de onoare, lucrătorii din întreprinderile şi institutele industriei chimice, trebuie să lupte necontenit pentru introducerea tehnicii noi, pentru aplicarea în producţie a celor mai noi şi economice procese tehnologice.

Interesele dezvoltării economiei naţionale — a spus tov. Chivu Stoica — cer ca în cel de al doilea plan cincinal să se obţină noi şi importante realizări în direcţia introducerii tehnicii noi în toate ramurile economiei.

Încă din primul cincinal, partidul şi guvernul au înzestrat industria chimică cu o tehnică bogată: maşini, utilaje, aparate de măsură şi control, aparate de laborator, literatură de specialitate, proiecte de fabrici şi uzine, etc.

În introducerea tehnicii noi, lucrătorii industriei chimice au avut în primul cincinal o serie de lipsuri care s-au răsfrînt asupra creşterii productivităţii muncii. Deşi planul de creştere a productivităţii muncii a fost realizat, în raport cu posibilităţile întreprinderilor, cu tehnica cu care sînt înzestrate permanent, această creştere nu a fost la nivelul posibilităţilor. Suprafeţele clădite, maşinile, instalaţiile nu au fost folosite în mod raţional.

In organizarea producţiei şi a muncii mai există încă o mare risipă de forţe de muncă.

Este bine cunoscut faptul că prin specificul său chimia este ştiinţa care s-a dezvoltat cel mai rapid în ultimele decenii, că an de an, lună de lună chiar, apar noi descoperiri, noi procese fundamentale, noi combinaţii, noi metode de analiză, care aplicate în industrie fac ca, cu investiţii minime de capital, să se obţină creşteri însemnate de producţie, produse noi de mare valoare.

O bogată literatură de specialitate ne pune la dispoziţie mereu noi procedee tehnologice, noi catalizatori, noi instalaţii şi aparate. Introducerea în tehnologia de fabricaţie şi în controlul fabricaţiei a energiei nucleare şi izotopilor radioactivi, deschide o nouă eră industriei chimice.

Toate aceste descoperiri ale minţii omeneşti, chimiştii romîni trebuie să le introducă cu curaj în fabricaţie, să utilizeze toate mijloacele tehnice pe care statul democrat popular le pune la îndemînă spre a obţine în industria noastră chimică o creştere însemnată a productivităţii muncii.

Un alt factor de seamă al dezvoltării necontenite a economiei naţionale şi a ridicării nivelului de trai al oamenilor muncii este reducerea necontenită a preţului de cost, transformarea tuturor întreprinderilor chimice în întreprinderi de mare rentabilitate.

Deşi sectorul industriei chimice a realizat sarcina de reducere a preţului de cost, prevăzută de primul cincinal, în acest domeniu noi am avut o serie de lipsuri serioase. Nu s-a pus capăt consumurilor exagerate de materii prime, materiale şi utilităţi. De aceea o serie de întreprinderi nu şi-au realizat sarcina de reducere a preţului de cost, trăind pe seama realizărilor întreprinderilor fruntaşe. Numai în primele trei trimestre ale anului 1955 au trebuit să fie acoperite 17 milioane lei, bani care trebuiau în mod normal să meargă la fondul de acumulări socialiste.

Pentru a putea îndeplini sarcina de reducere a preţului de cost — sarcină centrală a Directivelor — direcţiile generale, conducerile întreprinderilor, fiecare muncitor, inginer, tehnician şi funcţionar în parte trebuie să lupte din toate puterile pentru a întrona un sever regim de economii. Începînd cu administraţia centrală şi terminînd cu cea mai mică întreprindere, trebuie să se dea o bătălie neîntreruptă împotriva consumurilor specifice ridicate, a rebuturilor, a cheltuielilor neproductive, a risipei de materiale şi forţe de muncă. Printr-o examinare atentă a fiecărui loc de muncă, a fiecărei faze a procesului tehnologic, a fiecărui utilaj să se folosească unele tipuri de materiale economicoase, înlocuitori corespunzători pentru materialele scumpe şi deficitare.

Una din căile sigure pentru traducerea în viaţă a sarcinilor măreţe trasate de Congres industriei chimice, este dezvoltarea pe scară largă a întrecerii socialiste, metoda comunistă de construire a socialismului.

Desfăşurînd cît mai larg steagul întrecerii socialiste, înlăturînd birocratismul în organizarea şi desfăşurarea întrecerii, îmbunătăţind simţitor consfătuirile de producţie, stimulînd şi promovînd prin toate mijloacele muncitorii fruntaşi, inovatorii, raţionalizatorii, debarasînd inginerii şi tehnicienii de tot soiul de munci administrative, sub conducerea Partidului nostru drag, cu sprijinul organelor sindicale şi a celorlalte organizaţii de masă, să facem din industria noastră chimică o industrie fruntaşă a ţării.

Inainte tovarăşi, pentru traducerea în viaţă a măreţelor sarcini trasate de cel de al doilea Congres al Partidului!

UTILIZAREA DIAGRAMELOR TERMODINAMICE ÎN STUDIUL PRODUCERII OXIGENULUI INDUSTRIAL

Ing. A. DĂSCĂLESCU
Laureat al Premiului de Stat

Utilizarea oxigenului industrial de mare tonaj în industria grea metalurgică și chimică a făcut progrese atît de mari în ultima decadă, încît instalațiile care produc 5 000 — 30 000 m^3/h au devenit foarte frecvente. Numeroasele scheme tehnologice care diferențiază diversele procedee între ele — în lupta pentru coborîrea consumului specific de energie — au toate la bază studiul termodinamic adîncit al fenomenelor care au loc în producerea oxigenului prin separarea din aer a celor doi componenți principali — oxigenul și azotul — la temperaturi foarte joase.

Tehnologia se bazează pe transferul de căldură la diverse trepte de temperatură. Evoluția în acest proces este similară din punct de vedere termodinamic tuturor fenomenelor de acest gen, caracterizîndu-se prin temperaturile profunde la care au loc și prin faptul că cei doi componenți sînt obținuți din nou în stare gazoasă, după ce au fost lichefiați. Acest lucru imprimă o notă specifică utilajului și procesului tehnologic, știut fiind că aerul, în domeniul de temperatură considerat, se comportă ca un gaz real.

Un prim capitol în studiul teoretic al termodinamicei sistemului, îl formează termodinamica lichefierii aerului, care este mult ușurat prin studiul diagramelor entropice ale aerului și componenților săi, ca și a diagramelor caracteristice de stare.

Vom aminti pe scurt că toate metodele de producție industrială se bazează pe o aceeași serie de operațiuni: aerul este comprimat, răcit prin transfer de căldură cu produsele de separare (oxigen și azot), lichefiat la temperaturi foarte joase și descompus în componenții săi; aceștia sînt adusi în stare gazoasă la temperatura ambiantă prin trecerea în transmițătorii de căldură, în care răcesc aerul proaspăt introdus în sistem (fig. 1). Imposibilitatea de a recupera în

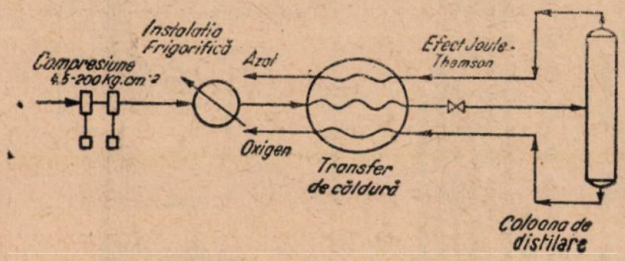


Fig. 1.

întregime căldura, deoarece transmițătorii de căldură nu pot lucra cu diferențe de temperaturi infinit de mici, produce o pierdere de calorii care trebuie compensată într un mod oarecare. Randamentul real termodinamic al procesului este redus în mod considerabil de o serie de fenomene ireversibile, care sînt aditive. Randamentul maxim obținut în procedeele moderne de joasă presiune este de 16%, ceea ce ar părea că lasă un imens cîmp liber posibilităților de majorare a acestui randament. Legînd însă între ele costurile de investiție și exploatare, vom ajunge la concluzia că eventualele măriri de randament — care nu se întrevăd în actualul stadiu al tehnicii — nu pot aduce o micșorare a prețului de cost, care este esențial în producția de mare tonaj.

Aerul poate fi lichefiat industrial prin trei procedee:

a) Destindere cu lucru mecanic exterior, denumit după numele inventatorului său, procedeul Claude.

b) Destindere prin laminare (efectul Joule-Thomson) denumit după numele inventatorului său, procedeul Linde.

c) Evaporarea succesivă a unor lichide (în cascadă), cunoscut sub numele de procedeul Keesom.

Intrucît lichefierea aerului urmată de rectificare are drept scop industrial obținerea oxigenului, vom arăta că oxigenul se mai poate obține:

d) prin centrifugarea aerului, la turații ridicate, însă rezultatele nu pot fi considerate satisfăcătoare la ora actuală;

e) prin difuziunea oxigenului prin membrane poroase (dializă) idem;

f) prin absorbție sau adsorbție în substanțe care sînt avide de O_2: s-au propus argintul topit, silicagel, cărbunele activ, etc;

g) prin intermediul metodelor chimice, de ex. cu ajutorul BaO_2; prin combinații de Mn și Pb cu vapori de apă; cu diverse materii organice ca de ex. așa numita Salcomină (Co-disalicil-etilen-diimin);

h) în fine, prin electroliza apei.

Primele două procedee, prin combinație între ele și prin utilizarea diverselor artificii termodinamice pentru a recupera cît mai complet frigul produs în cursul procesului, sau a acoperi pierderile inevitabile au dat naștere la o serie întreagă de procese tehnologice, care uneori nu diferă între ele decît prin utilizarea unor transmițători de căldură sau masini de expansiune speciale, prin gruparea în anumit mod a aparatelor, prin utilizarea recirculării intensive a gazelor etc.

S-a ajuns astfel în mod treptat să se reducă presiunea inițială de comprimare, astfel că procedeele moderne pot fi considerate ca procese tehnologice de joasă presiune; să se mărească suprafața specifică de transfer de căldură (m^2/m^3) în transmițătorii de căldură, să se amelioreze considerabil coeficienții de transport ai căldurii și să se pună pe baze strict științifice întregul proces, automatizîndu-l și restrîngîndu l ca spațiu util în limite extrem de reduse.

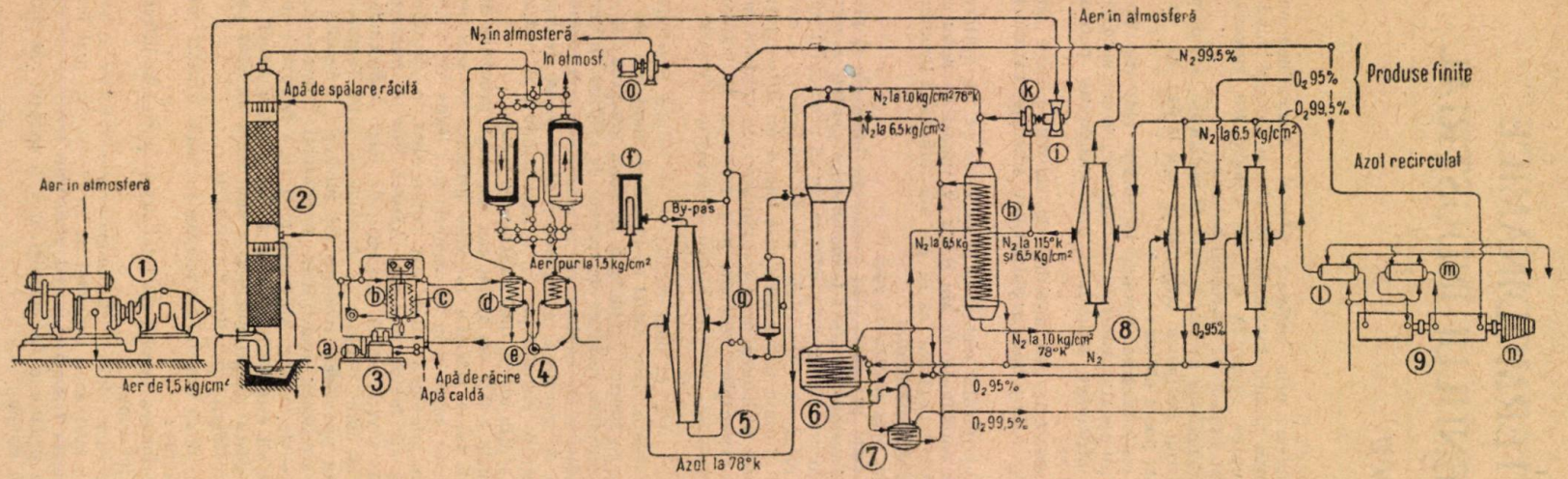
In schemele 1 si 2 am arătat clar cele două procedee din care derivă toate celelalte procedee utilizate în practică, deși utilizarea unui ciclu de comprimare redus de înaltă presiune în procedeul Linde l-ar putea clasa în categoria procedeelor de înaltă presiune. Acestea sînt o îmbinare armonioasă a celor două procedee de bază — destindere cu lucru mecanic exterior și destinderea prin laminare, utilizîndu-se procedeele moderne de purificare a aerului — absorbția acetilenei, rectificarea amestecului binar — care este aerul — și, în fine, utilizarea unui ciclu frigorific special — care nu este decît expresia tendinței de a coborî cu orice preț costul oxigenului — și a unui ciclu de azot pur, care are avantaje practice necontestate.

Prin cele două scheme tehnologice se poate urmări procesul și anume:

— comprimarea aerului (în total sau în parte) la diferite trepte de presiune;

— epurarea aerului pentru eliminarea bioxidului de carbon, a apei și a acetilenei, concomitent cu răcirea sa, mai întîi printr-un ciclu frigorific special, apoi prin transfer de căldură între produsele de separare azot și oxigen, cu aerul introdus în sistem;

— urmează lichefierea aerului, care se face utilizînd efectele combinate ale celor două procedee indicate mai sus; în fine, separarea în coloanele de rectificare a aerului în azot și oxigen. Această separare și concentrare se bazează pe diferența de volatilitate dintre componenții amestecului binar oxigen-azot.

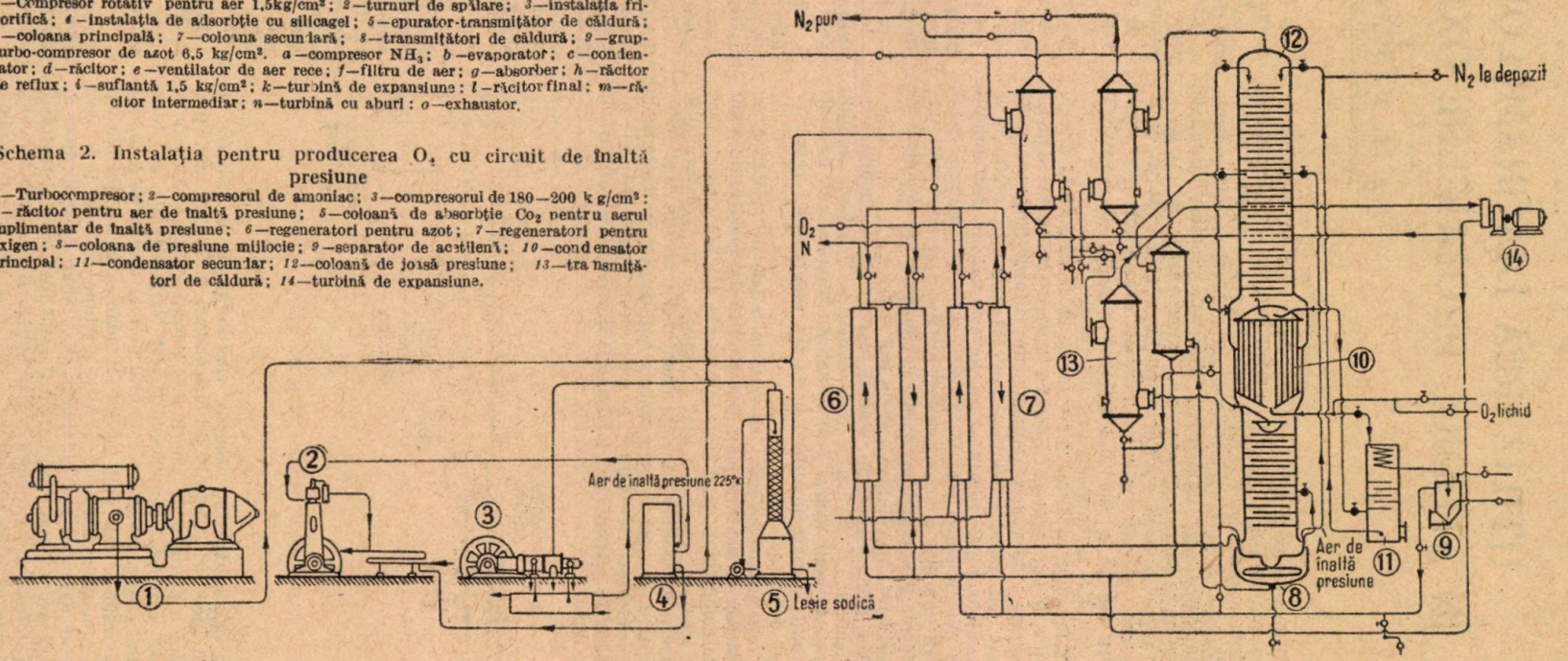


Schema 1. Producerea de O_2 după procedeul de joasă presiune.

1—Compresor rotativ pentru aer 1,5kg/cm²; *2*—turnuri de spălare; *3*—instalația frigorifică; *4*—instalația de adsorbție cu silicagel; *5*—epurator-transmițător de căldură; *6*—coloana principală; *7*—coloana secundară; *8*—transmițători de căldură; *9*—grup turbo-compresor de azot 6,5 kg/cm². *a*—compresor NH_3; *b*—evaporator; *c*—condensator; *d*—răcitor; *e*—ventilator de aer rece; *f*—filtru de aer; *g*—absorber; *h*—răcitor de reflux; *i*—suflantă 1,5 kg/cm²; *k*—turbină de expansiune; *l*—răcitor final; *m*—răcitor intermediar; *n*—turbină cu aburi; *o*—exhaustor.

Schema 2. Instalația pentru producerea O_2 cu circuit de înaltă presiune

1—Turbocompresor; *2*—compresorul de amoniac; *3*—compresorul de 180—200 kg/cm²; *4*—răcitor pentru aer de înaltă presiune; *5*—coloană de absorbție Co_2 pentru aerul suplimentar de înaltă presiune; *6*—regeneratori pentru azot; *7*—regeneratori pentru oxigen; *8*—coloana de presiune mijlocie; *9*—separator de acetilenă; *10*—condensator principal; *11*—condensator secundar; *12*—coloană de joasă presiune; *13*—transmițători de căldură; *14*—turbină de expansiune.



Compoziția aerului atmosferic

Compoziția aerului atmosferic este dată în tabela 1; caracteristicile fizice ale oxigenului în tabela 2.

Compoziția indicată în tabela 1 este constantă sub toate latitudinile și altitudinile. Analizele făcute asupra probelor luate pînă la 20 km înălțime arată aceeași compoziție.

Compoziția atmosferei terestre *Tabela 1*

Gazul	% în vol.	% în greut.	Punct de fierbere °K	Căldura de evaporare kcal/kg	Temperatura critică °K	Presiunea critică Atm
Aer	—	—	începe 82,00			
		—	fine 78,60	49,8	132,6	38,400
din care :						
O_2	20,990000	23,20000	90,19	51,0	154,40	49,700
N_2	78,030000	75,47000	77,35	47,6	126,10	33,500
He	0,000460	0,00006	4,21	5,0	5,26	2,340
Ne	0,001600	0,0011	27,26	25,0	44,46	27,800
Ar	0,932700	1,28690	87,46	37,6	150,80	47,996
Kr	0,000110	0,00032	121,50	28,0	210,70	54,300
X	0,000008	0,00004	164,10	23,0	289,80	58,200
H_2	0,010000	0,00070	20,38	111,0	33,30	12,800
CO_2	0,030000	0,04590	194,68	137,0	304,20	73,000
H_2O	variabil		373,00	539,2	647,4	217,500

Se poate vedea că cca 99% este format din oxigen și azot, restul de 0,9439% fiind ocupat de gazele nobile. Dintre toate celelalte gaze care intră accidental în compoziția atmosferei terestre, singurele care au o importanță deosebită în tehnica fabricării oxigenului de mare tonaj sînt diverșii hidrați de carbon — în special acetilena care provoacă, din cauza punctului său de sublimare (care este de 189°K) înfundarea conductelor și a transmițătorilor, prin depunerea de substanță solidă, iar alteori dau naștere la explozii periculoase.

Structura moleculei de oxigen este originală : cu toate că posedă un număr egal de electroni, oxigenul este paramagnetic. În loc ca cei patru electroni să fie despărțiți printr-o dublă legătură, ultimii doi nu formează o pereche. Această construcție indică o formă de nesaturare, ceea ce explică marea activitate chimică a oxigenului molecular (O_2). Acesta este disociat la temperaturi înalte : disociația este completă la 5 000 °C. Oxigenul atomic este extrem de nestabil, foarte reactiv și poate polimeriza sub forma de ozon. Oxigenul complet uscat este inactiv : într-o atmosferă de oxigen complet uscat, se poate distila sulful și fosforul, iar cărbunele poate fi încălzit la roșu fără combustiune.

Cantitatea de oxigen aflat în atmosfera terestră se evaluează la aprox. 500 m^3N pe un metru pătrat de suprafață, sau aprox. 500 000 000 m^3N/km^2. Dealtfel, este elementul cel mai răspîndit pe pămînt (apă, scoarța terestră și atmosferă), formînd 50% din totalitatea elementelor.

Pentru datele termodinamice se vor consulta diagramele 1—12 (aer, oxigen, azot).

Aerul trebuie considerat în toate comportările sale termodinamice ca un amestec binar, care la temperatura și presiunea mediului ambiant urmează legea gazelor perfecte, pe cînd la temperaturile și presiunile de lichefiere prezintă abateri, comportîndu-se ca un gaz real.

Constantele fizice ale oxigenului *Tabela 2*

Greutatea specifică la 0°, 760 mm Hg. și 45° lat. grame/dm^3	1,42985
Idem a O_2 lichid la temp. de fierbere	1,118
Idem a O_2 solid la 21°K	1,426
Densitatea (în raport cu aerul = 1) kg. s^2/dm^3	1,1053
Viscozitatea la 9°C micropoise	189
Temperatura de fierbere	90,10°K
Idem de topire	54,1°K
Idem critică	154,4°K
Presiunea critică	49,7 at.
Densitatea critică	0,430
Călduri specifice oxigen gaz la 293°K	c_p = 0,2184 cal
	c_v = 0,1830 „
	c_p/c_v = 1,3950 „
Idem căldura moleculară	C_p = 6,9890 „
	C_v = 5,8400 „
Idem oxigen lichid la 73°K	c_p = 0,3940 „
Idem oxigen solid la 51°K	c_p = 0,3360 „
Idem la 17°K	c_p = 0,078 „
Căldura de evaporare a O_2 lichid la 90°K	= 51,0 cal/g
Căldura de topire a O_2 solid la 54°K	= 3,3 „
Conductibilitatea termică la 273°K	λ = 0,00057 cal/cms°C
Solubilitatea în 1 parte apă la 273°K (în raport cu solubilitatea la 0°C)	= 0,0491
293°K	= 0,0311
373°K	= 0,0170
Susceptibilitatea magnetică $X = 104{,}4 \cdot 10^{-6}$ (la 293°K)	
Caracteristica moleculei de O_2 : momentul dipol = 0	
Momentul de inerție	19,23.10^{40} gcm^2
Energia de disociere	116,4 kcal/gmol.

Notă : În stare lichidă, O_2 este paramagnetic, nu conduce electricitatea.

Legile elementare ale termodinamicei aerului

1. Ecuația lui Mendeleev-Clapeyron. Ecuația caracteristică de stare a gazelor perfecte definește o stare limită, de care gazele perfecte

se apropie cu atît mai mult cu cît temperatura lor este mai mare și presiunea lor este mai mică.

$$p.\,V = R.\,T$$

în care V este volumul ocupat de molecula kilogram sau kmol.

$V_0 = 22{,}4$ m^3 kmol^{-1} la 0 °C (273 °K) și 10 330 kgm^{-2}.

Pentru un kilogram de fluid împărțim prin greutatea moleculară

$$p.\,v = \frac{R}{M} \cdot r \cdot T$$

pentru aer

$$r_{aer} = \frac{848}{28{,}85} = 29{,}27 \text{ m.grade}^{-1}.$$

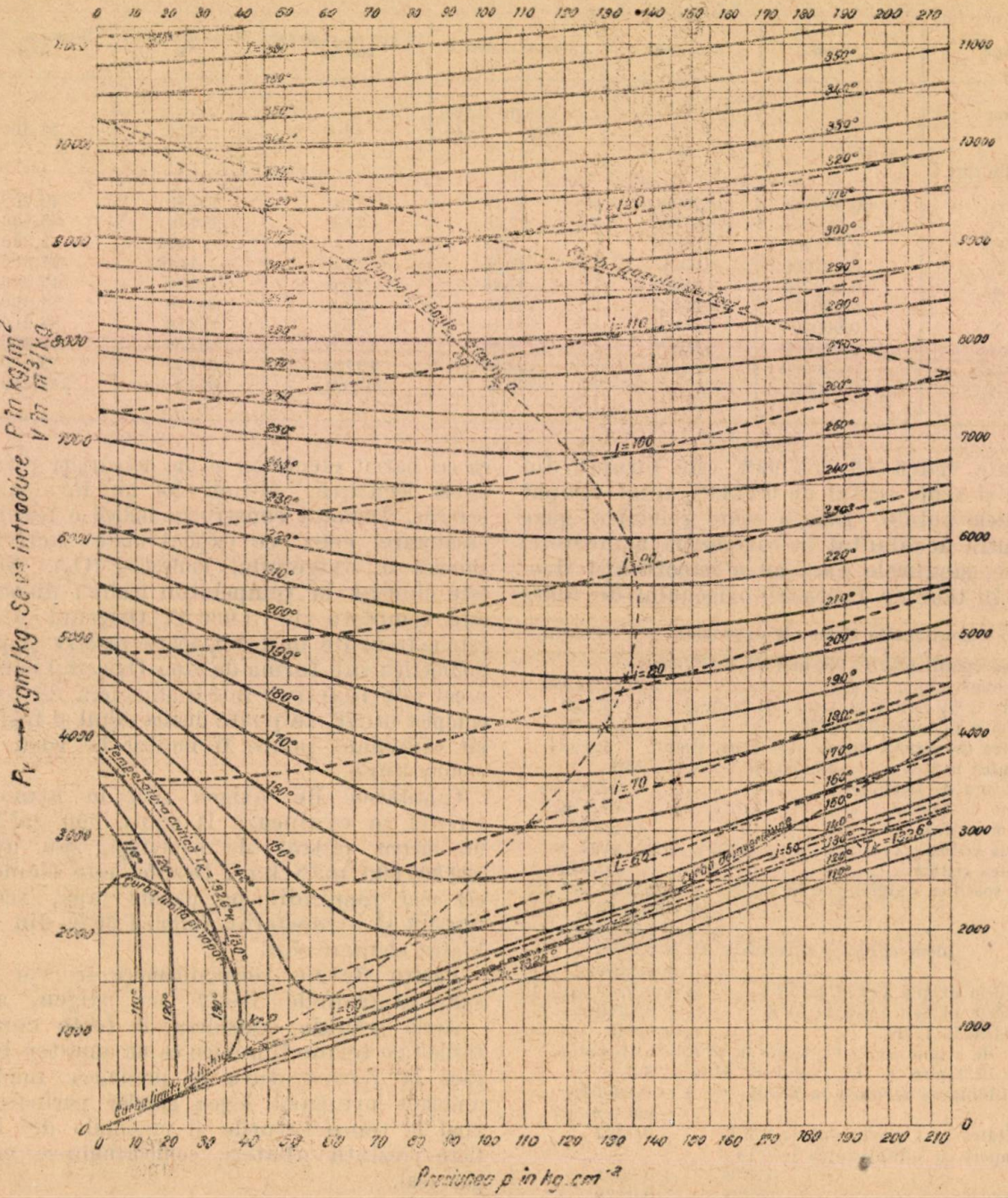


Diagrama 1. $Pv-p$ pentru 1 kg aer (după Hausen).

Valoarea lui R (constanta gazelor) este dată deci de relația

$10\,330.22{,}4 = R.\,273$ sau

$R = 848$ kgm.kmol^{-1}. grade^{-1}.

Diagrama 1, pentru aer și diagrama 11 pentru azot arată că pentru temperaturi cuprinse între 110...350 °K (resp. 110...320) aceste gaze se comportă ca gaze reale; izotermele

sînt niște linii curbe, care trec printr-un minimum, atunci cînd presiunea începe să crească.

Unind aceste minime între ele, obținem o parabolă, numită curba lui Boyle. Pe această curbă relația $(\partial\ (P.v)/\partial p)_T = 0$, astfel, că în fiecare temperatură, avînd grijă să se utilizeze unitățile de măsură indicate.

Pentru domeniul situat în interiorul curbei lui Boyle, aerul se comportă ca un gaz real. Variațiile sale sînt date de relații pe care le

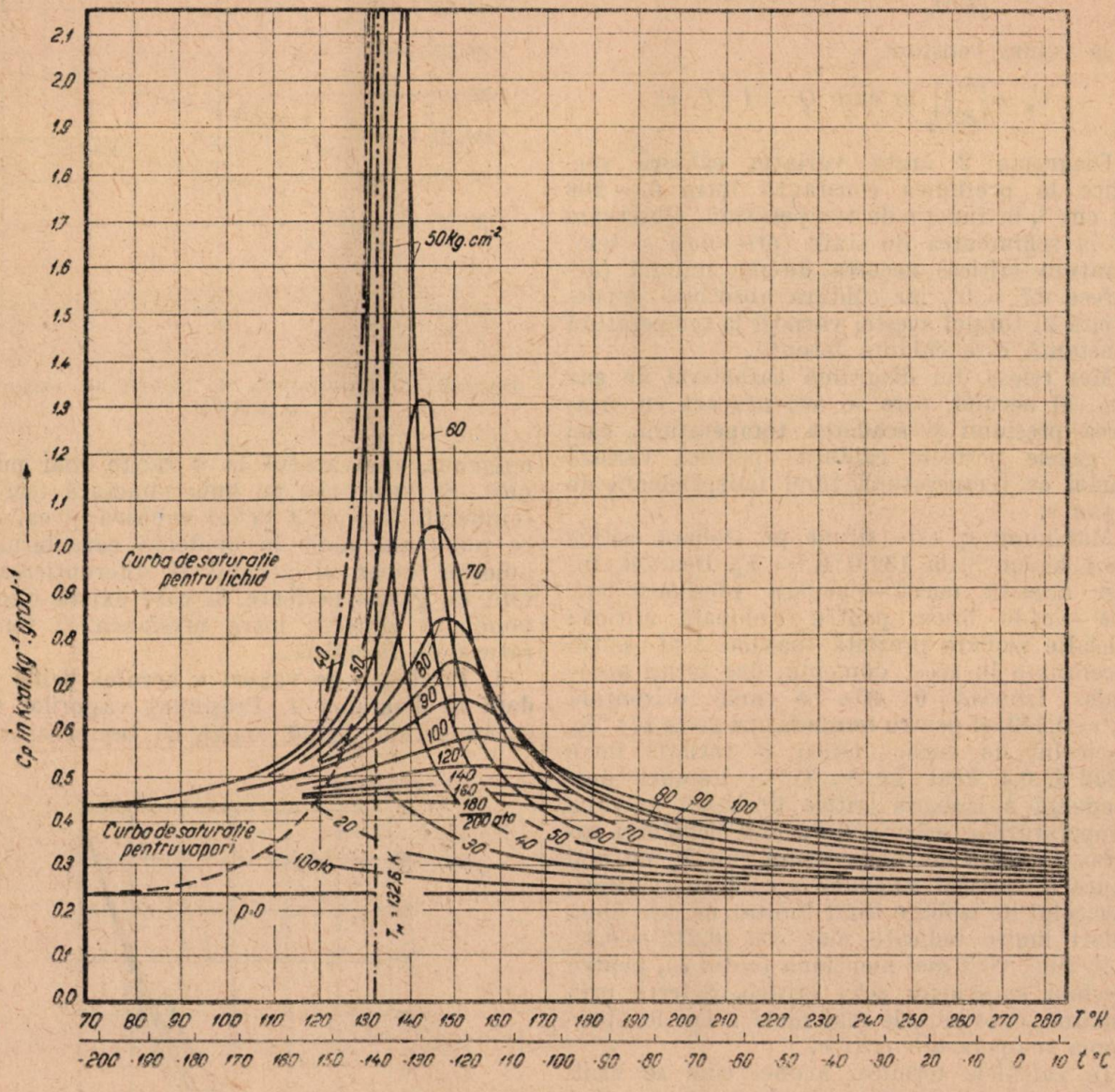


Diagrama 2. Căldura specifică CP pentru aer.

domeniul situat în afara acestei curbe, aerul urmează legea gazelor perfecte. Diagramele dau relația dintre $P.v$ și p. Presiunile sînt exprimate:

p în kg.cm^{-2}
P în kg.m^{-2}

iar volumul

v în m^3.kg^{-1}

In partea inferioară, o curbă continuă separă cele două faze lichid-gaze, trecînd prin punctul critic.

Aceste diagrame ne dau imediat, în funcție de presiune, volumul specific al aerului pentru vom studia odată cu efectul Joule-Thomson.

2. **Căldura specifică.** Posibilitatea unității de greutate a unui corp de a absorbi o cantitate de căldură pentru a se încălzi cu un grad Celsius, fără a-și modifica starea fizică sau chimică, definește căldura specifică, care se măsoară în calorii.

Pentru o evoluție de genul acesta, căldura specifică este dată — pe parcursul considerat — de relația *)

$$C_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_x$$

*) In care ∂ reprezintă o diferențială parțială.

în care x este o variabilă care permite să se identifice parcursul considerat.

Evoluţia la presiune constantă dă căldura specifică la presiune constantă

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p \text{ în care } Q = f\ (T,\ p).$$

şi la volum constant

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v \text{ în care } Q = f\ (T,\ v).$$

Diagrama 2 arată variaţia căldurii specifice la presiunea constantă între 0 — 200 kg cm^{-2}, în funcţie de temperatură. Observăm că la schimbarea de stare (presiunea şi temperatura critică) aceasta devine infinită (deoarece $dT = 0$), iar căldura absorbită sau degajată în timpul acestei variaţii la temperatură constantă este căldura latentă.

Mai reiese din diagramă caracterul de gaz real, al aerului, care se accentuează cu creşterea presiunii şi scăderea temperaturii, căci la gazele perfecte căldura specifică variază numai cu temperatura, fiind independentă de p sau v.

Maximum c_p este situat pe izobara critică (38,4 kg.cm^{-2}) la 132,6 °K = T_k. Dealtfel, însăşi această curbă — pentru presiunea critică — cade brusc pentru ordonata critică; celelalte izobare prezintă maxime mai puţin accentuate în acest domeniu, dar totuşi anormale. Izobara 0 este o linie orizontală (c_p = 0,242) şi pentru temperaturi peste 178 °K, fascicolul de curbe indică o variaţie între 0,242 şi 0,4 kcal . kg^{-1} . $°C^{-1}$. Ramura descendentă a izobarei critice limitează în zona temperaturilor scăzute domeniul lichidului saturat. Căderea de temperatură sub T_k nu mai aduce o variaţie sensibilă a căldurii specifice, fascicolul de izobare fiind limitat de cele două valori limite indicate mai sus (0,242 — 0,4).

In fine, vom mai menţiona faptul că, pentru presiuni superioare celei critice, c_p trece prin maxime, care au cele mai mari valori în apropierea temperaturii critice.

In calculele termice, atunci cînd se utilizează căldura specifică, trebuie să se ţină seama de deosebirea dintre căldura specifică reală şi medie. Pentru determinarea entalpiei la o anumită temperatură, trebuie să utilizăm căldura specifică medie între treptele de temperatură considerate, căci altfel erorile pot fi foarte mari. In acest din urmă caz, vom utiliza una din diagramele care dau direct pe i (entalpia) în funcţie de temperatură şi presiune şi anume T—S şi i—T.

3. Temperatura de fierbere a aerului lichid. In diagrama 3 sînt raportate temperaturile de fierbere ale aerului lichid la presiuni cuprinse între 1 — 10 kg.cm^{-2} (presiunile maxime care domnesc în coloanele de rectificare pentru aer lichid). Se vede că curba de fierbere pentru aer este situată între cele două curbe de fierbere ale componenţilor săi, azot şi oxigen. Pentru o anumită presiune, se lichefiază mai întîi

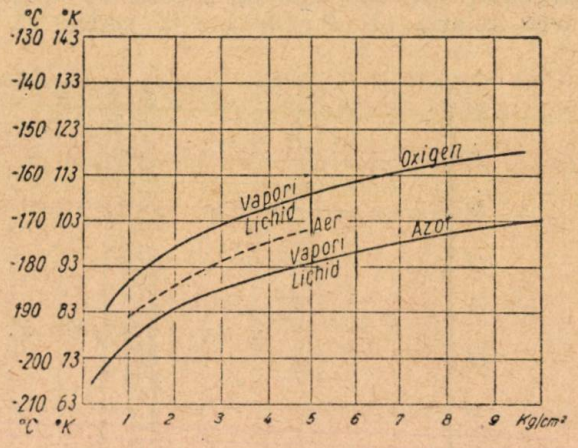


Diagrama 3. Temperaturile de fierbere ale oxigenului şi azotului.

oxigenul, apoi azotul la o răcire mai puternică. Se vede însă pe linia punctată (aer) că temperatura aerului lichid coboară şi ea, ceea ce pune mai mult în evidenţă caracterul de amestec binar al aerului şi diferenţierea sa faţă de gazele perfecte, la care există o corespondenţă perfectă între presiunea şi temperatura de lichefiere.

4. Presiunea de vapori a aerului lichid este dată în diagrama *4*. Presiunea vaporilor deasupra aerului lichid creşte cu temperatura şi

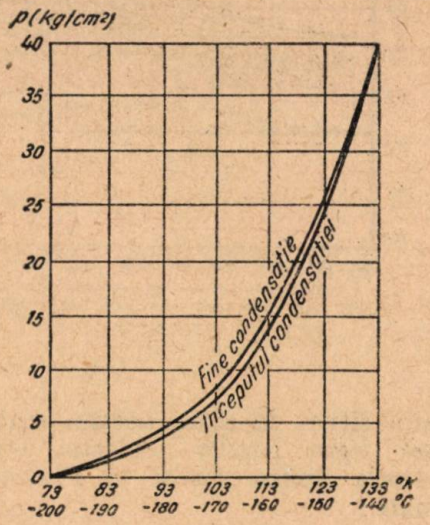


Diagrama 4. Presiunea de vapori a aerului lichid.

este mai mare — pentru o anumită temperatură — la finele condensării, deoarece în timpul acesta azotul trece din ce în ce mai mult în stare lichidă. Dacă raportăm temperaturile la o anumită presiune, observăm că temperatura scade cu cît condensarea avansează şi diagrama dă diferenţa de temperatură între începutul

şi sfîrşitul unei condensări, prin diferenţa dintre cele două curbe. Ambele curbe se întîlnesc în punctul critic.

5. **Căldura de evaporare a aerului lichid este dată în diagrama 5.** Ea este maximă şi egală cu 49 kcal.kg la presiunea atmosferică şi scade cu creşterea temperaturii, reprezentînd pentru o anumită temperatură diferenţa dintre entalpia aerului în stare de vapori supraîncălziţi şi a aerului lichid. Ea este egală cu zero în punctul critic. Fenomenul acesta a fost pus în evidenţă pentru prima oară de

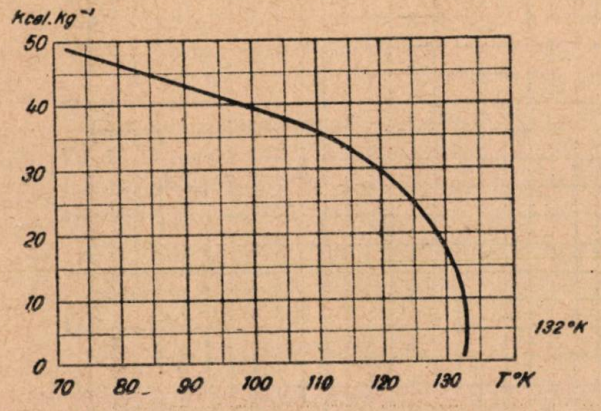


Diagrama 5. Căldura de vaporizare a 1 kg aer lichid (după Diagrama $T-s$).

către Dimitri Ivanovici Mendeleev în anul 1861, numind punctul critic, punct „absolut de fierbere". Interdependenţa dintre temperaturi, presiuni şi călduri de vaporizare se vede mai bine în diagrama entropică $T—s$.

6. **Efectul Joule-Thomson.** Caracterul de gaz real al aerului apare atunci cînd este destins după un punct de strangulare (laminare). In timp ce un gaz perfect *) îşi menţine neschimbat conţinutul de căldură — deoarece neavînd nici o presiune de învins (destindere în vid) nu produce nici un lucru mecanic exterior — şi prin urmare are aceeaşi temperatură şi înainte şi după laminare, gazele reale se răcesc, deoarece conţinutul lor de energie depinde de presiunea la care sînt supuse. Aceasta se explică prin faptul că moleculele lor sînt atrase cu atît mai mult între ele, cu cît sînt silite să se apropie unele de altele de o forţă de compresiune exterioară. La dispariţia presiunii, după punctul de laminare, aceste forţe de atracţie trebuie să fie înlocuite prin executarea unui travaliu interior. Acest fenomen se efectuează adiabatic (adică fără schimb de căldură cu exteriorul) şi prin urmare trebuie să producă o răcire a gazului. Căderea de temperatură astfel realizată **) — de ordinul 0,25°C pentru 1 ata — este cunoscut sub numele de efectul Joule-Thomson (1853—1862). Formula stabilită de acesti cercetători a fost reluată şi studiată de cercetătorii moderni, care au stabilit experimental diagrama 6 pentru un cîmp larg de presiuni şi temperaturi, numind:

— efect diferenţial, variaţiile de temperatură infinit de mici, produse de căderi de presiuni infinit de mici, şi

— efect integral, variaţia totală de temperatură, care are loc prin laminare pentru un cîmp întins de presiuni.

Ecuaţia efectului diferenţial JT, obţinută plecînd de la principiul al doilea al termodinamicei, este:

$$(\partial T/\partial P)_i = A/c_p \{T[(\partial v/\partial T)_P]—v\}.$$

Această ecuaţie este expresia generală a efectului diferenţial de laminare pentru orice fluid la stările T, v şi c_p.

Efectul devine nul pentru cazul:

$$T\ (\partial v/\partial T)_P — v = 0$$

expresie care este valabilă pentru toate gazele perfecte. Pentru alte fluide, ecuaţia de mai sus — şi deci şi efectul diferenţial — poate fi diferită de zero (negativă sau pozitivă), după domeniul în care se consideră fluidul respectiv (deasupra sau sub punctul critic).

Ecuaţia de stare a gazelor reale a fost exprimată de către van der Waals (1873) printr-o dezvoltare a relaţiei Mendeleev-Clapeyron:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v — b) = RT$$

în care:

R este constanta gazului considerat în $kg.m.kg^{-1}.°K^{-1}$;

a şi b sînt coeficienţi experimentali, şi anume:

a/v^2 reprezintă efectul de presiune interioară datorită forţelor de atracţie universală şi corespunde unui efect de „afinitate": cînd distanţele între molecule sînt importante (adică v este mare iar a/v^2 mic), presiunea interioară este neglijabilă; dimpotrivă, cînd moleculele sînt apropiate, (adică v mic iar a/v^2 mare) presiunea interioară devine importantă. Termenul b reprezintă co-volumul (volumul incompresibil) şi corespunde unui efect de „repulsie"; este volumul-limită minim pe care poate să-l ocupe gazul şi care — după van der Waals — ar fi de patru ori volumul moleculelor şi o treime din volumul critic.

*) Proprietatea caracteristică a gazului ideal (perfect) este că energia interioară — şi deci conţinutul de căldură — este funcţie numai de temperatură.

**) care are importanţă tehnică numai în procesul de lichefierea gazelor.

Constantele critice ale gazului din ecuația lui v. *d. W.* au următoarele valori :

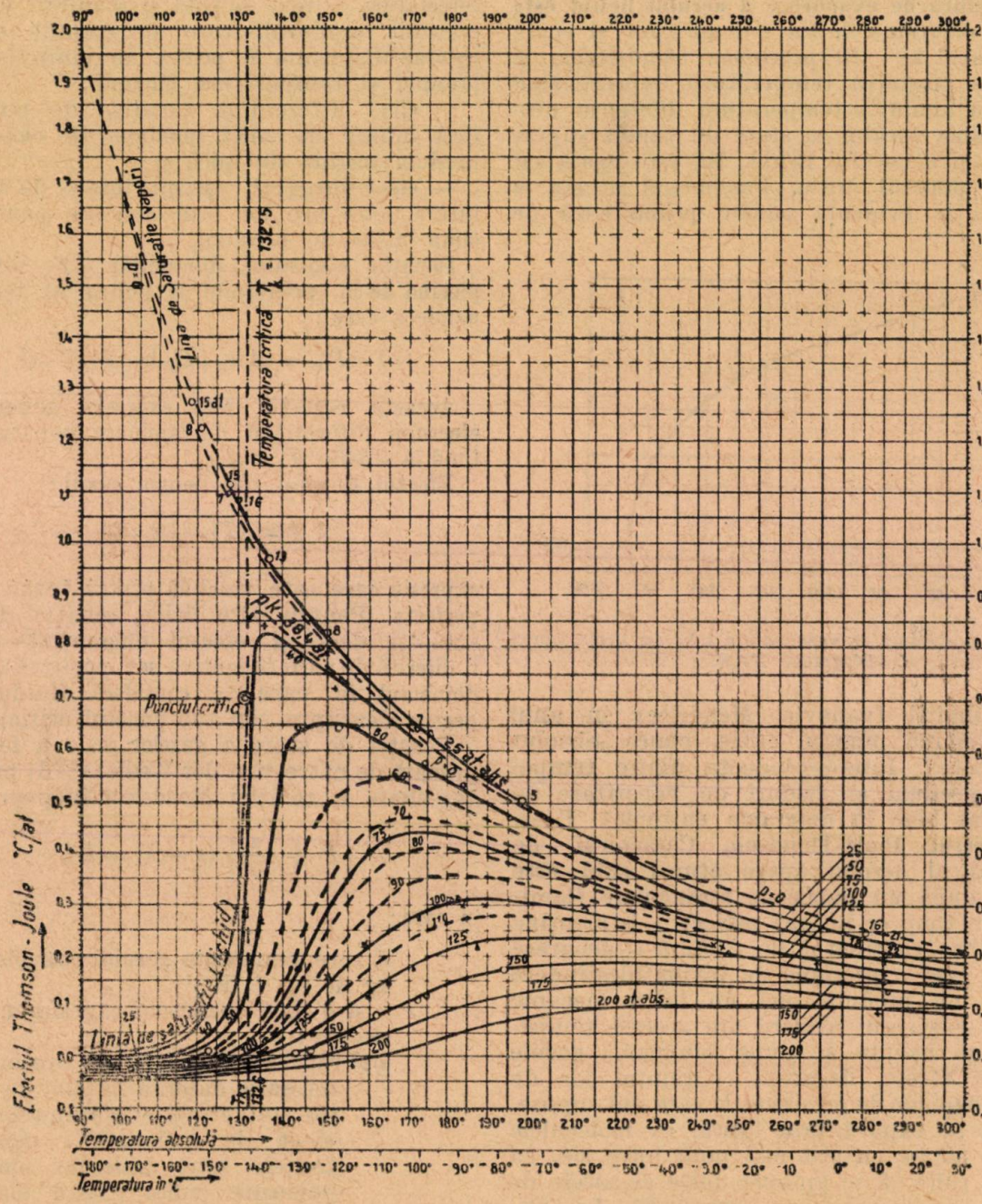


Diagrama 6. Efectul diferențial Joule-Thomson.

$v_k = 3\ b\ ;\ T_k = 8.a/27\ R.b\ ;\ p_k = a/27\ b^2$

	a = at. cm^6	b=cm^3	T_k=°K	p_k=760 mm Hg.	v_k=cm^3
Aer	$1{,}33.10^6$	36,6	132,6	37,2	72,4
N_2	$1{,}347.10^6$	38,6	125,9	33,5	90,0
O_2	$1{,}36.10^6$	31,9	154,2	49,7	74,0

Alți cercetători moderni au stabilit formule mai apropiate, căci rezultatele date de ecuația lui van der Waals sînt foarte aproximative, comparate cu cele date de diagramele termodinamice. Citățm pe Clausius, Berthelot, Callendar, Wohl și în fine, pe Beattie-Bridgeman, a căror ecuație se consideră azi ca cea mai apropiată de realitate :

$$P = \frac{RT\left(1 - \frac{c}{v.T^3}\right)}{v^2}\left[v + B_0\left(1 - \frac{b}{v}\right)\right] - \frac{A_0\left(1 - \frac{a}{v}\right)}{v^2}.$$

Constantele sînt determinate separat, şi pentru aer, oxigen şi azot sînt următoarele :

	$A_0 \cdot 10^{-4}\left(\frac{kgm}{mol}\cdot\frac{m^3}{mol}\right)$	$a\left(\frac{m^3}{mol}\right)$	$B_0\left(\frac{m^3}{mol}\right)$	$b\left(\frac{m^3}{mol}\right)$	$c\cdot 10^{-4}\left(\frac{m^3}{mol}\cdot grad^3\right)$
Aer	1,345	0,01931	0,04611	−0,01101	4,34
Oxigen	1,541	0,02562	0,04624	0,004208	4,80
Azot	1,390	0,02617	0,05046	−0,00691	4,20

Expresia matematică simplificată a efectului diferenţial este reprezentată prin cîtul

$$(\Delta T/\Delta P)_i$$

în care*) :

$\Delta T = (t - t_1)$ reprezintă variaţia de temperatură la laminare, pentru o variaţie de presiune de $\Delta P = (p - p_0)$ at.

Indicele i arată că fenomenul are loc la entalpie constantă.

La limită, pentru variaţii de presiune infinit de mici, avem variaţii de temperatură infinit de mici şi efectul diferenţial de laminare este cel de mai sus :

$$(\Delta T/\Delta P)_i.$$

Prin transformări succesive, obţinem prin simplificarea rezultatului în domeniul densităţilor reduse (gaze supraîncălzite) unde a şi b pot fi neglijaţi faţă de v, următoarea ecuaţie a efectului diferenţial :

$\partial T/\partial P)_i \sim (A/c_p)\ [(2a/RT) - b]$ (densităţi mici !) din care se vede că pentru acest domeniu, efectul de laminare depinde numai de caracteristicile fluidului : R, c_p, a şi b şi nu mai depinde de densitate.

Cînd expresia din paranteză devine zero, adică

$$(2a/RT) = b$$

efectul diferenţial se anulează (schimbă de semn); această temperatură se numeşte *temperatură de inversiune* $= T_{inv}$, pe care am văzut-o reprezentată pe diagramele Pv—p.**)

Din ultima ecuaţie, rezultă că

$$T_{inv_0} = 2a/Rb$$

(indicele o arată că valoarea lui T_{inv} este valabilă numai pentru densităţi mici ! La densităţi mari, valoarea lui T_k se schimbă; valorile limită sînt — după Iakob, 397,8 °K şi 345,6 at).

*) Semnul Δ reprezintă o variaţie finită.

**)La temperaturi scăzute, izobarele cad sub linie 0,0—0,0, care este linia de inversiune. La aceste temperaturi şi presiuni — peste 50 at. şi sub −110°C — orice destindere aduce o încălzire a aerului : efectul Joule-Thomson devine negativ.

Considerînd ecuaţia de bază, mai observăm : la $T > T_{inv}$ expresia $(\partial T/\partial P)_i < 0$: prin laminare temperatura creşte ;

la $T < T_{inv}$ expresia $(\partial T/\partial P)_i > 0$: prin laminare, temperatura scade.

Parametrii critici ai fluidului considerat se obţin prin diferenţierea ecuaţiei lui van der Waals. Pentru aer, avem :

temperatura critică $T_k = 132{,}6$ °K

temperatura de inversiune $T_{inv} = 760$ °K.

Însă valorile observate pentru temperatura de inversiune nu sînt prea sigure, deoarece pentru un cîmp larg în jurul temperaturii de inversiune, efectul de laminare diferă foarte puţin de zero (vezi diagrama 6).

Efectul integral de laminare, care se utilizează în procesele tehnologice, reprezintă variaţia totală de temperatură şi este dată de relaţia :

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} (\partial T/\partial P)_i \cdot dP.$$

Aceasta este expresia matematică a efectului de laminare integral, şi este integrată grafic în diagrama T—s (Diagrama 7).

Diagrama 6 arată — pentru diferite presiuni — efectul Joule-Thomson în funcţie de temperatură. Curbele trasate arată variaţia efectului diferenţial la presiunea constantă şi diferite temperaturi. Pe partea stîngă, diagrama este limitată :

a) de linia de saturaţie (lichid), care trece — prin punctul critic — în linia de saturaţie a vaporilor uscaţi, şi

b) prin ramura superioară a izobarei valabilă pentru $p = o$.

La stînga izotermei, trecînd prin punctul critic şi sub ramura descendentă a liniei de saturaţie pentru lichid, se întinde domeniul aerului lichid.

7. **Diagrama entropică** *) T—s (diagrama 7). Pentru a înţelege mai bine această diagramă, vom reaminti că entropia nu este o proprietate a gazului, ci o mărime de stare care caracterizează un moment în variaţia sa termică, la fel cum ar fi temperatura sau presiunea.

*) Propusă de Belpaire în 1874 şi denumită încă „diagrama termică".

Expresia sa matematică **) valabilă pentru variații de stare reversibile, este :

$$ds = dQ/T, \text{ și deci } dQ = T.ds$$

care arată că pentru variații infinit de mici de stare, putem determina cantitatea infinit de mică de căldură introdusă unui corp în acest interval, prin produsul dintre temperatura absolută și variația elementară de entropie.

Pentru ingineri, entropia trebuie să reprezinte cantitatea de energie rămasă netransformată în lucrul mecanic într-un proces reversibil și mai ales trebuie să se rețină faptul, că variația ei (valoarea dQ/T) este independentă de transformările succesive sau de calea urmată între starea inițială și finală. Creșterea entropiei trebuie deci evitată, căci este semnul unei degradări a energiei disponibile într-un proces termodinamic reversibil. Pierderea de lucru mecanic se produce prin partea

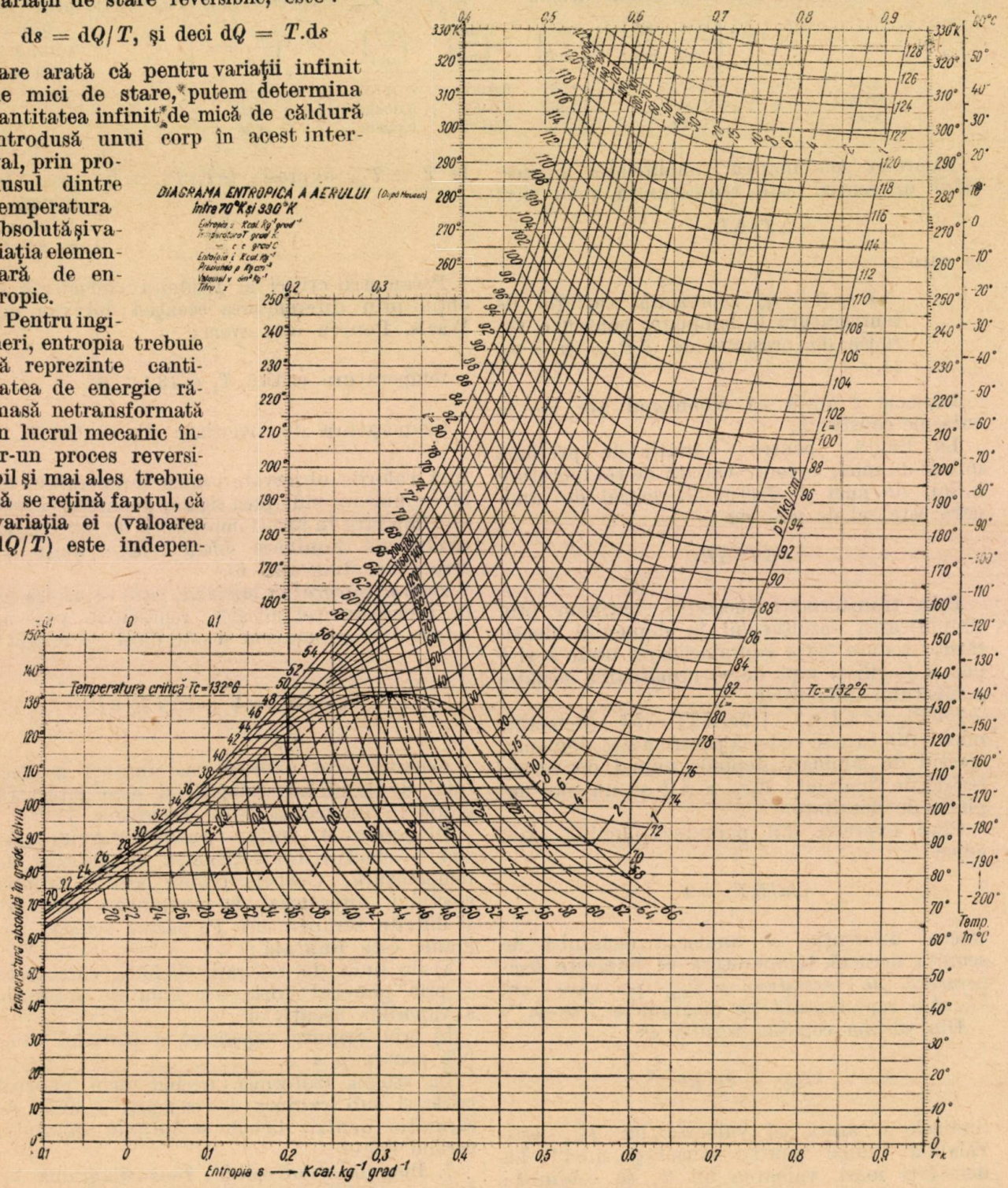


Diagrama 7. Diagrama entropică a aerului (după Hausen) între 70...330°K.

**) Reamintim aci că în matematică, denumim diferențială totală, (notată d.) o expresie diferențială de două sau mai multe variabile independente, a cărei integrală este independentă de mersul evoluției. Diferențiala entropiei $ds = dQ/T$ este o diferențială totală exactă, spre deosebire de expresia cantității de căldură dQ, ca și a lucrului mecanic efectuat, care, depinzînd de parcurs, este o diferențială parțială (notată în general ∂).

ireversibilă şi este egală cu $T_0 \cdot ds$, în care ds reprezintă creşterea entropiei.

Şi pentru că vorbim de procese reversibile şi ireversibile, vom mai defini ca procese reversibile acelea în care suma entropiilor corpurilor care intră în joc rămîne constantă, iar proces ireversibil, cele în care suma entropiilor creşte. *) Un proces ireversibil caracteristic pentru tehnica producerii aerului lichid, este laminarea (detenta fără lucru mecanic exterior).

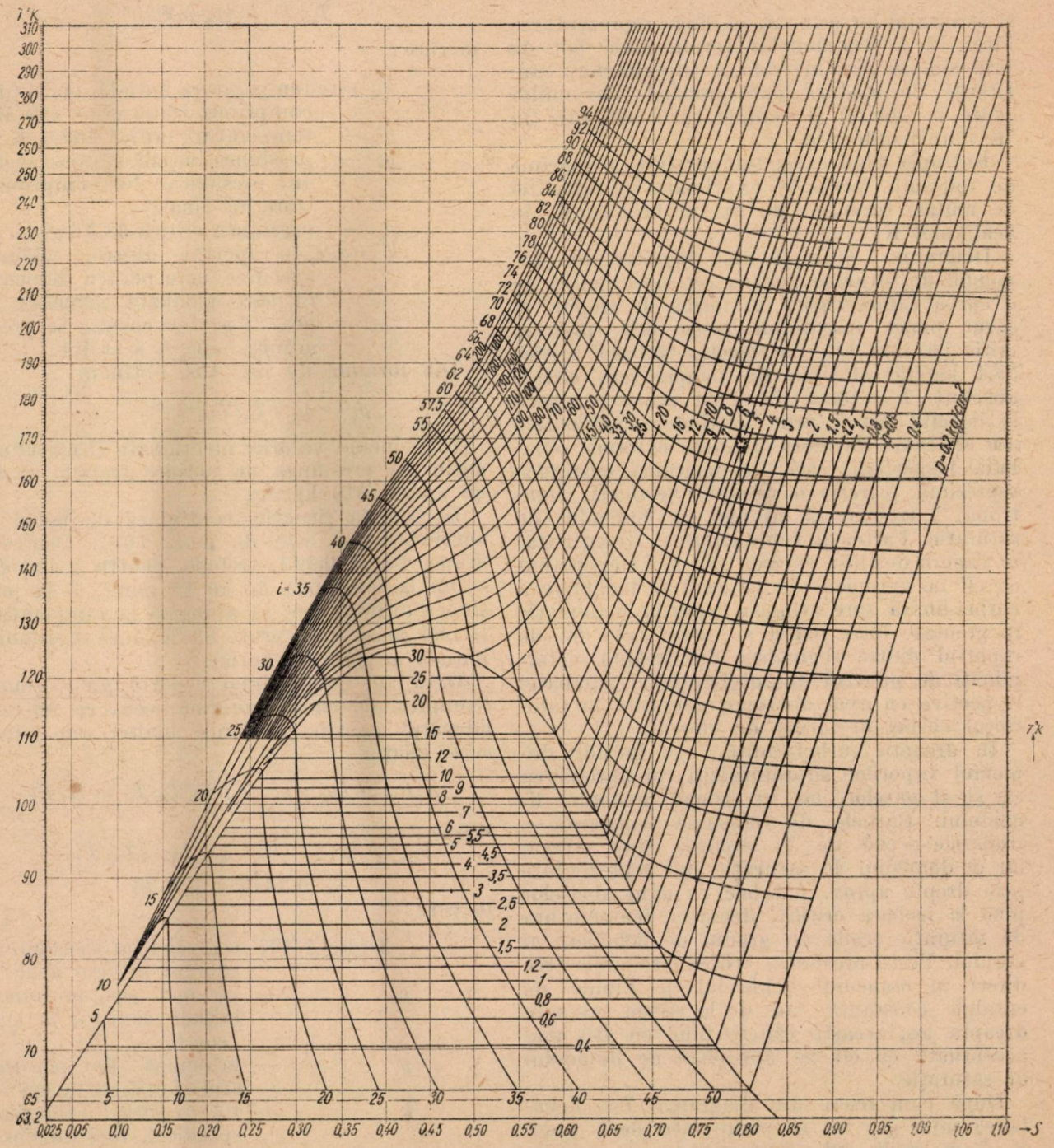


Diagrama 8. Diagrama T-s pentru azot (după Laboratorul Baumann — Moscova).

Temperatura T în °K;
Entalpia i în kcal.kg^{-1};
Presiunea p în kg.cm^{-2};
Entropia s în kcal^{-1}.grad^{-1}

*) sau cu alte cuvinte „suma entropiilor tuturor corpurilor care iau parte la fenomenul termic, scade; este însă constantă numai în limitele unui proces reversibil".

Diagramele entropice (diagrama 7 pentru aer și diagrama 8 pentru azot) reprezintă integrarea grafică a expresiei

$$ds = dQ/T$$

și avantajul lor este că, pe lîngă reprezentarea intuitivă a fenomenelor termice, ele pot da prin simplă planimetrare a suprafețelor, cantitățile de căldură corespunzînd entropiilor (date în abcise) și temperaturii absolute (în °K) date în ordonate.

Entropia fiind ca și temperatura, o mărime de referință, poate fi exprimată în orice fel de unități termice: de ex. în kcal/kg °K, în kcal/kmol °K.

Diagrama 7 arată în mod sugestiv cum domeniul de saturare pentru aer este limitat de o curbă caracteristică în formă de clopot, al cărui punct maximum trece prin punctul critic (și care este intersecția izobarei critice 38,4 kg/cm² și linia de temperatură critică absolută $T = 132{,}6$ °K). Prin urmare, pentru a lichefia aerul prin destindere adiabatică (cu efectuare de lucru mecanic exterior) adiabata respectivă, care în diagrama entropică reprezintă teoretic o dreaptă verticală (izentropă) *) trebuie să ajungă în domeniul de saturație. Partea de lichid cuprinsă (conținută) în vaporii destinși, este cu atît mai importantă cu cît ne apropiem de punctul de închidere a curbei-limită spre stînga; raportul matematic în greutate între lichid și vapori este dat de raportul dintre segmenții de dreaptă determinați de punctul de intersecție al adiabatei respective cu axul abciselor (cuprins în interiorul curbei în formă de clopot).

In dreapta curbei-limită, se întinde domeniul vaporilor supraîncălziți (în apropierea ei) și al gazelor, iar în stînga, domeniul lichidului. Curbele de presiune constantă — izobarele — cad de la dreapta spre stînga, iar în domeniul de saturație sînt reprezentate prin drepte aprox. paralele cu axul abciselor pînă la izobara critică, deoarece temperatura de saturație scade cu gradul de lichefiere al aerului. Peste presiunea critică, izobarele trec direct în domeniul lichidului **). Liniile de entalpie constantă cad de la stînga sus spre dreapta jos, această cădere fiind cu atît mai accentuată cu cît ne apropiem de domeniul de saturație.

După cum reiese din diagrama T-s, lichefierea unui gaz nu se poate face decît după ce l-am răcit sub temperatura sa critică, pentru aer $T_k = 132{,}6$ °K, iar presiunea sa finală în acest caz trebuie să fie cel puțin $p_k = 38{,}4$ kg.cm^{-2}. Pentru a aduce aerul în această situație, mijlocul teoretic cel mai comod este de a-l destinde adiabatic de la o presiune inițială necunoscută la presiunea critică. Această presiune inițială se poate calcula din formula:

$$T_0/T_k = (p_0/p_k)^{k/(k-1)}$$

în care:

T_0 este temperatura inițială (aerul fiind comprimat izoterm) = 293 °K;
T_k — temperatura critică 132,6 °K;
p_0 — presiunea inițială căutată (egală cu presiunea de comprimare izotermă finală);
p_k — presiunea critică 38,4 kg.cm^{-2};
$k = c_p/c_v$ — raportul dintre căldurile specifice, care pentru domeniul în care adiabata urmează legea **) $p.v^k = \text{const.}$, se poate admite $c_p/c_v = k = 1{,}4$.

Din formula de mai sus, obținem

$$p_0 = p_k\,(T_0/T_k)^{k/(k-1)}.$$

Introducînd valorile menționate și calculînd, găsim că presiunea de pornire trebuie să fie de aprox. 616 kg.cm^{-2}.

In această situație, conținutul de lichid în aerul lichefiat este de max. 50%. Pentru a atinge 100% lichid, trebuie, pentru a lichefia — nu la presiunea de 40 kg.cm^{-2}, ci la presiunea atmosferică, să ajungem la temperaturi și mai joase, de aprox. 82 °K, însă presiunile inițiale ar deveni enorme.

Dacă am admite mai departe $p.v = \text{const.}$ (compresiune curat izotermă) ceea ce nu este adevărat pentru presiunile înalte, am putea scrie relația

$$A.R.\ \ln\,(p_0/p) = c_p.\ \ln(T_0/T) + (r/T)$$

sau

$$\log\,(p_0/p) = [k/(k\text{-}1)].\log\,(T_0/T) + (0{,}4343.r/A.R.T)$$

în care:

A este 1/427 echivalentul mecanic al căldurii în kgm.kcal^{-1};
p_0 — ca mai sus, presiunea inițială căutată în kg.cm^{-2};
p — presiunea de pornire, (atmosferică) în kg.cm^{-2};
k — 1,4 (raportul căldurilor specifice), fără dimensiune;

*) Adiabata constituie un caz particular al izentropei.

**) Toate izobarele sînt foarte apropiate în faza lichidă, ceea ce permite uneori în calcule să le confundăm cu curbele de saturație.

**) Relația lui Poisson valabilă pentru variații reduse de presiune în transformările adiabatice (k = const.). Variația reală se va îndepărta cu atît mai mult de curba definită de relația de mai sus, cu cît diferența de temperatură între starea inițială și finală va fi mai mare. In domeniul aerului lichid, ne vom apropia de realitate mai mult, dacă vom introduce în calcul valorile reale ale lui k deduse din diagrama de variație a căldurilor specifice la temperaturile considerate (diagrama 2).

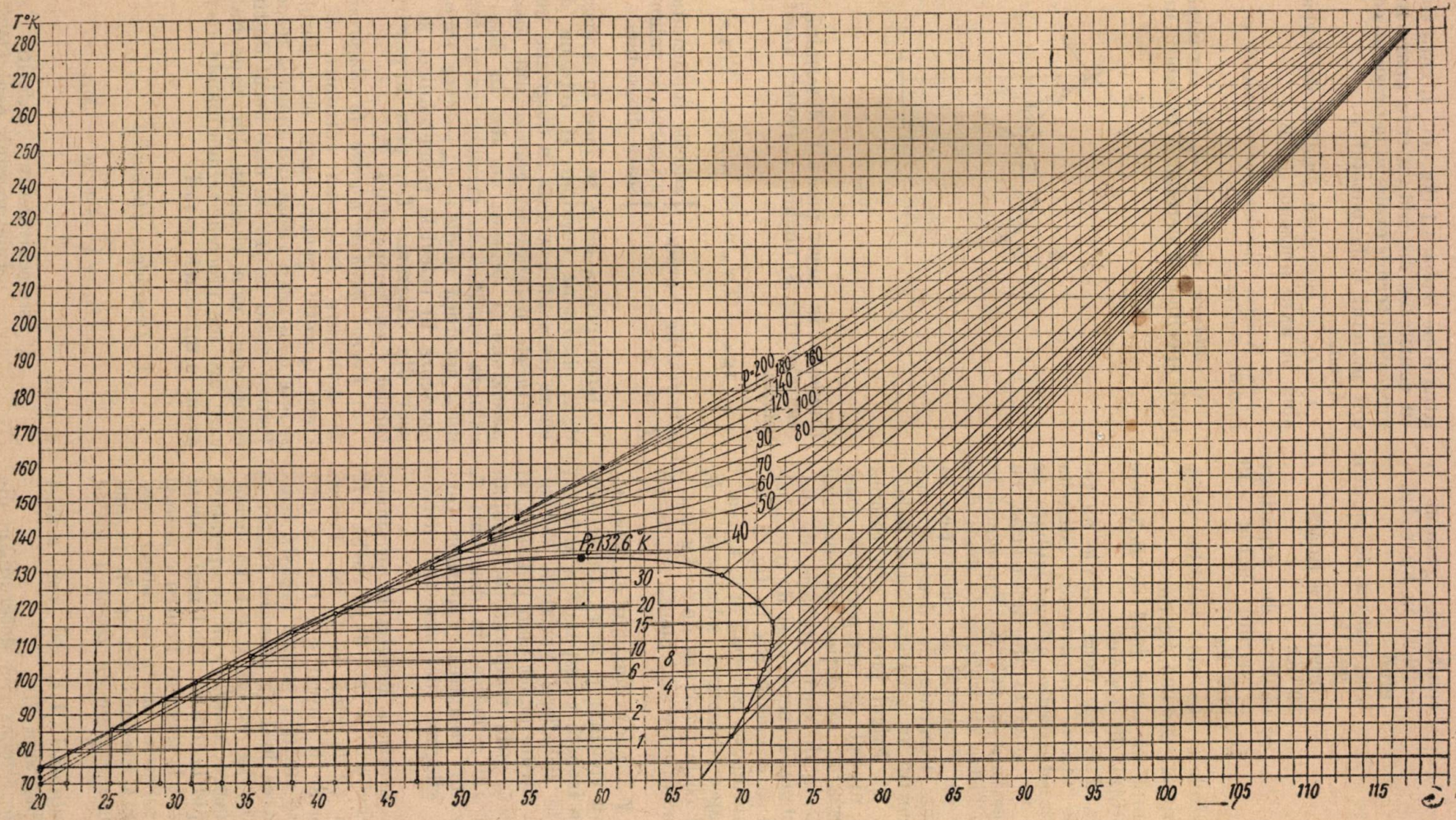


Diagrama 9. Diagrama i-T pentru aer între 70...280°K şi 1200 kg/cm² întocmită de Ing. Aurelian Dăscălescu după diagrama T-s:

Temperaturile T **în °K;**
Entalpia i **în kcal.kg^{-1};**
Presiunile p **în kg.cm^{-2}.**

R — constanta gazului = = 29,27 în $kg\,m.kg^{-1}.grad^{-1}$;

T_0 — temperatura de pornire = 293 °K;

T — temperatura finală 82 °K;

r — căldura de vaporizare a aerului lichid = 49 $kcal.kg^{-1}$.

Inlocuind cifrele și efectuînd calculul găsim

$$p_0 = \text{aprox. } 210\,000 \text{ kg.cm}^{-2}$$

ceea ce înseamnă că acest mod de lichefiere nu poate fi utilizat în practică.

In diagrama *T-s*, cele două calcule au rezultate citibile direct. Intr-adevăr, adiabata trecînd prin punctul critic, atinge izobara de 616 $kg.cm^{-2}$ la punctul de intersecție cu linia de temperatură de 293 °K. Prelungită în jos pînă la întîlnirea cu izobara de destindere de 1 $kg.cm^{-2}$ (în domeniul de saturație), ea determină două segmente de dreaptă, care reprezintă raportul în greutate între lichide și vapori (fig. 2). Frigul produs sau căldura adusă de la nivelul de temperatură joasă 132,6 °K la 293 °K se obține planimetrînd suprafața limitată de curba izobarei de destindere și adiabatei respective, și de axa abciselor (care are ca origină 0 °K). In fig. 2, plecînd de la comprimarea izotermă la p_0 $kg.cm^{-2}$ și destinzînd apoi dealungul adiabatei p_1D, lichefierea se face la presiunea de 20 $kg.cm^{-2}$, iar căldura produsă este echivalentă suprafeței *PCDMQ*.

In diagrama *T-s* apar în domeniul de saturație curbele de titru constant ($= x$). In această zonă, la fiecare izobară corespunde o anumită temperatură de lichefiere, variabilă dealungul ei. Deci, în fiecare punct vom putea defini starea respectivă, prin temperatura absolută respectivă și titrul x indicat în diagrama 7, și care reprezintă greutatea vaporilor conținuți într-un kilogram de amestec lichid-vapori.

De exemplu, pentru a lichefia la presiunea atmosferică, lichefierea se face după curba *AB*, începînd de la 82 °K pînă la 75 °K. Pentru temperatura de 80 °K, titrul $x = 0{,}6 = BN/BA$ sau, cu alte cuvinte, pentru această temperatură vom avea în 1 kg amestec vapori + + aer lichid, 0,6 kg vapori și 0,4 kg lichid. Vedem, de asemenea, intuitiv cum temperatura coboară în timpul lichefierii, fiind mai scăzută la sfîrșitul ei decît la început. Pentru o aceeași temperatură, izobarele tăiate de abcisa respectivă reprezintă presiuni din ce în ce mai joase, cu cît ne apropiem de titrul 1 (lichid total).

Utilizarea diagramei *T-s*. Se vor urmări indicațiile pe diagrama 7.

a) *Variația de entalpie.* Să determinăm diferența de entalpie între punctele *B* și *C* (fig. 3) situate pe izobara 1 ($kg.cm^{-2}$), care este egală cu cantitatea de căldură care apare în timpul procesului termic evoluînd la presiune constantă din punctul *C* la punctul *B*.

Avem:

$i_C — i_{B_0}$ = suprafața limitată de curba *BAC*, pînă la axul abciselor (0 °K).

Notă. Această suprafață este echivalentă cu suprafața *PCDMQ* din fig. 2.

b) *Căldura specifică* c_p. De exemplu, căldura specifică se determină în modul următor:

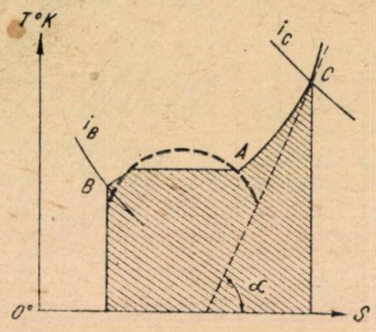


Fig. 3

tangenta în acest punct *C* determină cu axa abciselor (fig. 3) unghiul α. Pentru acest punct, relația

$$\text{tg}\alpha = T/c_p, \text{ ne dă } c_p : c_p = T/\text{tg}\alpha$$

c_p în $kcal.kg^{-1}.grade^{-1}$
T în °K
} ambele reprezentate prin numărul de milimetri la scara diagramei.

Determinarea lui c_p se face în același mod, dacă diagrama cuprinde și rețeaua de izochore (care nu este dată în diagrama noastră).

Ambele determinări grafice sînt lipsite de preciziune și de aceea am dat în diagrama 2 căldura specifică la presiune constantă. Căldura specifică medie — c_{pm} — care singură interesează în calculele termotehnice, se obține ușor din diagrama *T-s*, prin împărțirea entalpiei i cu temperatura T.

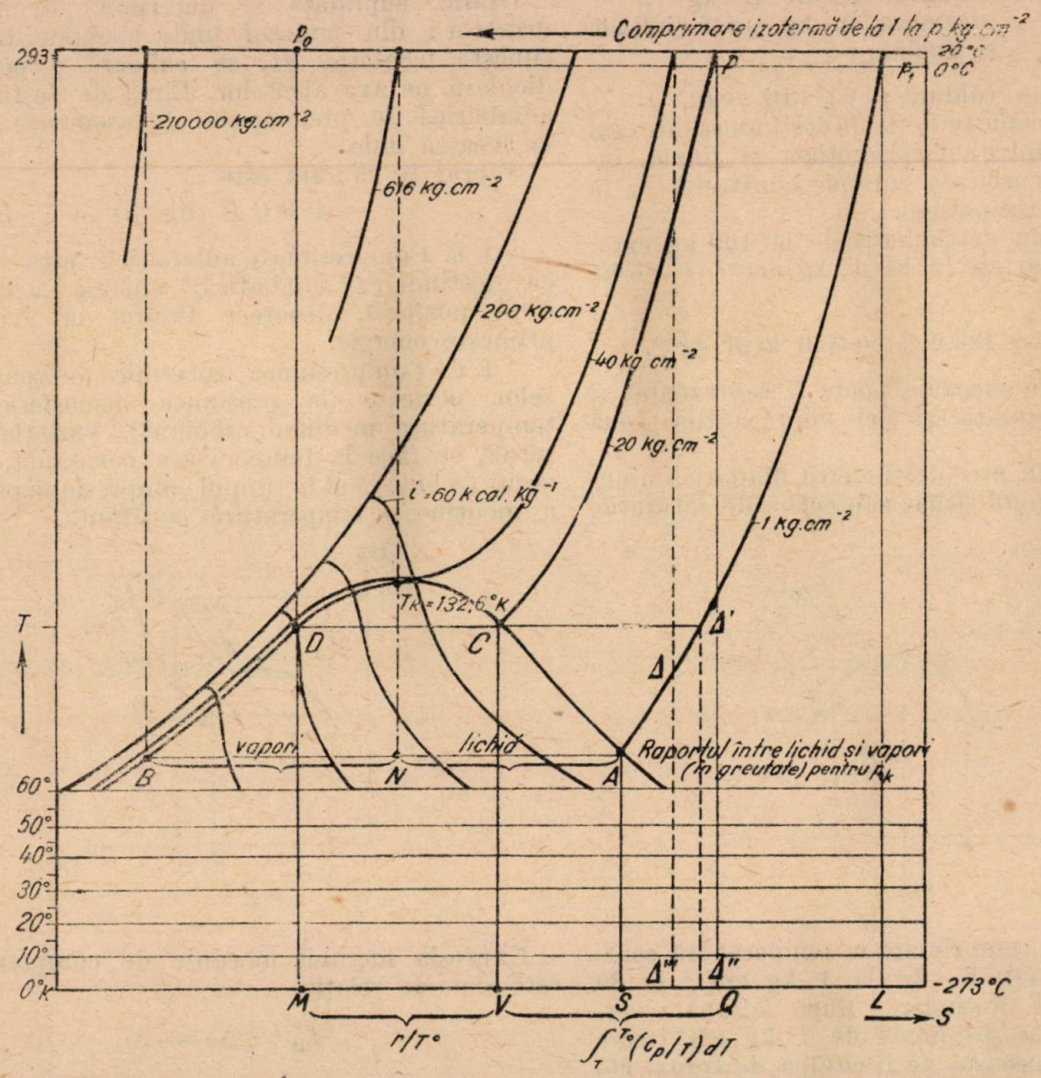
c) *Lucrul mecanic teoretic de compresiune și de destindere.* Diagrama entropică dă acest lucru teoretic, pentru cazul cînd aerul intră și iese cu aceeași viteză din mașina respectivă. Pentru cazul nostru, în care aerul destins sau comprimat este eliminat din capacitatea în care are loc procesul termodinamic respectiv, avem următoarele cazuri:

1. *Destindere adiabatică*

$$L_{th} = \int_{p_0}^{p_i} A.v.\partial p = \Delta i_{ad}.$$

în care:

A este echivalentul calorific al lucrului mecanic egal 1/427 kcal. $.kg.m^{-1}$;



1.-La presiunea de lichefiere de 20 kg/cm², presiunea inițială de destindere este p_0. Comprimarea izotermă de la 1 - p_0 kg.cm⁻².

Căldura de lichefiere echivalentă suprafetei CDMV = r.

Frigul produs este echivalent suprafetei PCDMQ = $r + c_p (T_0 - T)$; r = supr. CDMV și căldura de supraîncălzire = $c_p (T_0 - T)$ = supr. PCVQP. r - căldura de lichefiere (vaporizare) = 49 k cal. kg⁻¹

T_0 temperatura inițială.

T temperatura finală.

c_p căldura specifică la presiune const.

La lichefierea sub presiunea critică, căldura de lichefiere = 0 r = 0, aerul trece fără schimbare de volum din stare gazoasă în lichid.

Lucrul mecanic de lichefiere este dat de suprafața Pp_0DCP, care reprezintă un proces ciclic în în care pornim și ajungem la aer la presiunea atmosferică.

2.-Comprimarea izotermă de la 1-40 kg.cm⁻². Destindere adiabatică de la 40 la 1 kg.cm⁻² în mașina de expansiune: adiabata trasă izobara de 1 kg.cm⁻² în Δ, punct situat mai jos decât temperatura de saturare corespunzătoare presiunei de 40 kg.cm⁻², punct Δ', deci în cel mai bun caz căldura cedată în condensator va corespunde diferenții de temperatură Δ'-Δ, și va fi reprezentată de suprafața ΔΔ'Δ''Δ''': cantitatea lichefiată va fi foarte mică (pentru 1 kg. de aer destins) Dacă admitem că pentru 1 Kg de aer destins obținem 0,3 kg aer lichid, lucrul mecanic teoretic obținut pentru 1 Kg de aer lichid va fi 427 $(i_{40} - i_1)$ = 427 (118,36 - 79,7) = 16500 Kg m./kg (capacitatea de răcire teoretică a mașinei de expansiune).

Fig. 2

v — volumul specific $m^3.kg^{-1}$;
p — presiunea în $kg.cm^{-2}$ (inițială și finală);

Variația de căldură $= 0$; $(dQ = 0)$.

Lucrul mecanic teoretic de destindere este egal cu diferența între entalpia inițială și finală, indicate prin curba de entalpie constantă (i) în diagrama 7 (izentalpe).

De exemplu destinderea de la 100 $kg.cm^{-2}$ ($i = 126$ $kcal.kg^{-1}$) la 1 $kg.cm^{-2}$ ($i = 70{,}4$ $kcal.kg^{-1}$).

$$L_{th} = 70{,}4 - 126{,}0 = -55{,}6 \text{ kcal.kg}^{-1}.$$

Acest lucru mecanic poate fi reprezentat și printr-o suprafață și aci vom studia două cazuri:

1 a. Cînd prin destinderea diabatică ajungem în domeniul situat sub curba de saturație.

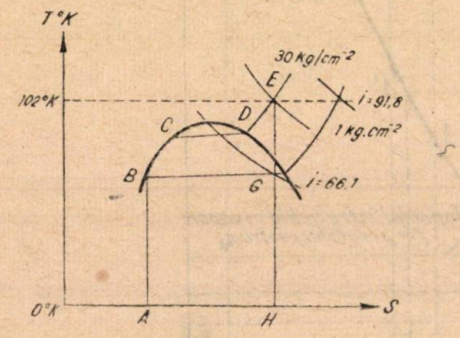


Fig. 4.

De exemplu, comprimare la temperatură constantă $T_0 = 190$ °K, de la 1 $kg.cm^{-2}$ la 30 $kg.cm^{-2}$ apoi destindere după adiabata verticală pînă la presiunea de 1 $kg.cm^{-2}$ care taie izobara aceasta pe izentalpa de aprox. 66.

$$L_{th} = i_{82} - i_{190} = 66{,}1 - 91{,}8 = -25{,}7$$

Suprafața respectivă, reprezentînd acest lucru mecanic, este $BCDEG$, rezultînd grafic din diferența între suprafața $ABCDEH$ și $ABGH$ fig. 4, la scara diagramei.

Pentru a distinge, vom nota:

cu semnul + cînd fluidul primește energie,
— cînd fluidul furnizează energie.

In cazul nostru, suprafața $BCDEG$ este negativă, deoarece

$$L_{th} = -25{,}7 \text{ kg.m}^{-1}$$

și deci avem destindere, conform convenției de mai sus.

1 b. Cînd prin destindere adiabatică ajungem în zona vaporilor supraîncălziți.

De exemplu aerul comprimat la temperatura de 293 °K la presiunea de 15 $kg.cm^{-2}$, destins la 1 $kg.cm^{-2}$, ajunge la izentalpa 84, pornind de la izentalpa 120.

$$L_{th} = 84 - 120 = -36 \text{ kcal.kg}^{-1}.$$

Grafic, suprafața se determină în modul următor: din punctul unde izobara 15 întîlnește izentalpa 84, se coboară o perpendiculară pe axa abciselor. Linia de destindere adiabatică se prelungește, de asemenea, pînă la această linie.

Suprafața căutată este

$$-ABCD \text{ (fig. 5).}$$

1 c. Compresiunea adiabatică este egală cu destinderea adiabatică, energia necesară fiind pozitivă, deoarece fluidul în evoluție primește energie.

1 d. Compresiunea izotermică în zona gazelor perfecte (la presiunea atmosferică și temperatura mediului ambiant). Variația izotermă se face la temperatura constantă, deci aerul trebuie răcit în timpul compresiunii pentru a menține o temperatură constantă.

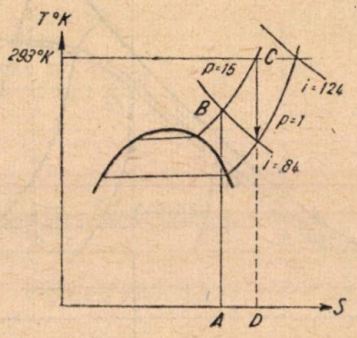


Fig. 5

Expresia lucrului mecanic de compresiune este dat de relația

$$L_{th} = \Delta q - \Delta i$$

în care:

Δq (cantitatea de căldură) este negativ, deoarece trebuie să răcim în timpul compresiunii;
Δi este, de asemenea, negativ, (pentru gazele reale) rezultînd din însăși poziția izentalpelor respective.

Dacă comprimăm aerul, considerat ca gaz perfect, de la 1 $kg.cm^{-2}$ la 15 $kg.cm^{-2}$ (temperatura mediului ambiant 293 °K) de la izentalpa 120,8 pînă la izentalpa 119,7 $kcal.kg^{-1}$, se formează două suprafețe și anume:

q = suprafața $ABGH$

i = suprafața $ABCD$

$$L_{th} = ABGH - ABCD$$

Observăm din diagramă că suprafața $ABCD$ este mică față de $ABGH$.

Putem deci considera cu suficientă exactitate, considerînd neglijabil triunghiul *BCI*, că

L_{th} = suprafaţa *DIGH* (fig. 6).

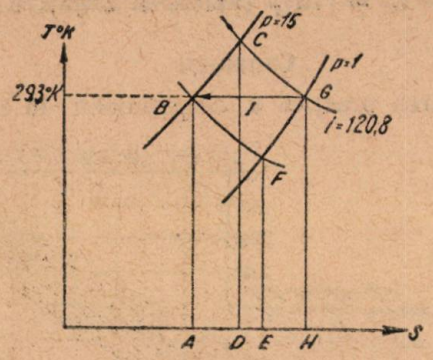


Fig. 6

1 e. Compresiunea izotermică în apropierea zonei de saturaţie:

$$L_{th} = \Delta q - \Delta i$$

Δq este reprezentată prin suprafaţa *fEDd*. (fig. 7),

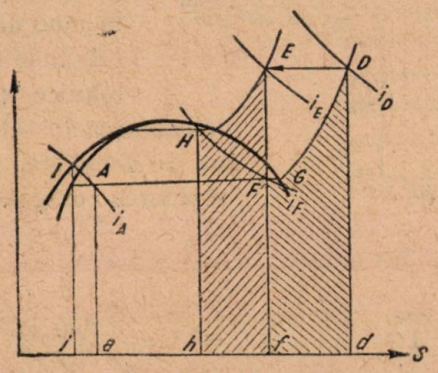


Fig. 7

iar

$$\Delta i = i_D - i_E$$

Avem însă:

$$i_E = (i_E - i_F) + i_F \text{ şi } i_H = i_F$$

de unde

$$\Delta i = i_D - i_F + i_H - i_E$$

reprezentate prin diferenţa dintre *fFGDd* — *hHEf*

sau

L_{th} = supr. *fEDd* — supr. *fFGDd* + supr. *hHEf* = supr. *hHEDGFf* (fig. 7).

d) *Efectul Joule-Thomson* este integrat în diagrama *T-s*, asimilînd diferenţele de variaţie între două izobare, cu diferenţialele respective.

Pentru ca laminarea să se facă la entalpie constantă, este necesar ca vitezele de intrare şi ieşire să fie, pe cît posibil, identice.

Diferenţele de temperatură se măsoară pe ordonată.

Diferenţele de presiune sînt date pe izobarele respective.

$(\Delta T/\Delta p)_i$ se obţine în grade. $kg^{-1}.m^2$.

Aceleaşi date se pot obţine direct din diagrama 6.

8. **Diagrama *i-T*: diagrama *9* pentru aer — diagrama *10* pentru azot.** Construcţia acestei diagrame se bazează pe faptul că la presiuni reduse, căldura specifică la presiune constantă c_p este constantă, ceea ce rezultă foarte uşor din diagrama 2 unde pentru p_0 ata, c_p este reprezentată printr-o linie dreaptă.

Conţinutul de căldură al aerului fiind funcţie de căldura specifică

$$i = c_i + \int_0^T c_p \cdot dT$$

în care c_i este constanta de integrare (pentru aer $c_i = 50$ kcal. kg^{-1}, ceea ce dă valori pozitive pentru i) $c_p = 0{,}241$ kcal.kg^{-1}.$grad^{-1}$; izobara $p = 1$ kg.cm^{-2} este reprezentată printr-o dreaptă a cărei înclinare este egală cu $c_p = 0{,}241$ = tg. unghiului.

Pentru presiuni reduse, putem deci scrie cu suficientă exactitate

$$i = 50 + 0{,}241 \cdot T.$$

Pentru alte presiuni, curbele se desenează cu ajutorul efectului integral Joule-Thomson, ale cărui valori s-au determinat pe cale experimentală şi a cărui înclinare

$$[(\partial T/\partial i)_p = 1/c_p]$$

este aproximativ constantă.

Curba limită nu se poate trasa suficient de exact. Rezultate apropiate se obţin plecînd de la căldura de evaporare. Partea superioară a curbei reprezintă domeniul vaporilor saturaţi uscaţi (supraîncălziţi), iar partea inferioară zona aerului lichid. Punctul de joncţiune a celor două curbe, în care tangenta este o dreaptă verticală, este punctul critic, iar tangenta este izoterma critică ($T = 132{,}6$°K).

Diferenţa de ordonate T_i (măsurată pe abcisa respectivă) între două curbe de presiune reprezintă diferenţa de temperatură obţinută prin laminare în punctul respectiv. In domeniul lichidului se observă că izobarele pentru presiuni reduse sînt situate deasupra izobarelor pentru presiuni înalte; efectul Joule-Thomson este negativ, laminarea produce încălzire. Acest lucru se observă şi mai bine în diagrama 10 pentru azot.

Se mai observă că entalpia scade cu mărirea presiunii, ceea ce de altfel reiese din curbele de entalpie constantă (i = const.) din diagrama *T-s*. După punctul de inversiune, cînd efectul

de laminare devine negativ, entalpia crește moderat cu creșterea presiunii; aerul se încălzește prin laminare:

Utilizarea diagramei i-T. a) *Determinarea efectului integral Joule-Thomson.* Laminarea de la izobara A la izobara B produce o scădere de temperatură egală cu segmentul de dreaptă AB, la scara diagramei =

$$(\Delta T)_i$$

Conținutul de căldură la laminare nu variază

$$i = \text{const.}$$

b) *Căldura specifică medie.* Rezultă din însăși construcția diagramei (fig. 8).

$$\text{tg}\alpha = c_{pm} = (\Delta i_T / \Delta T_i)$$

Pentru $p = 1$ kg.cm^{-2}, tgα = 0,241 la scara diagramei.

Pentru punctul critic

$\alpha = 90°$;

tg$\alpha = \infty = c_{pm}$

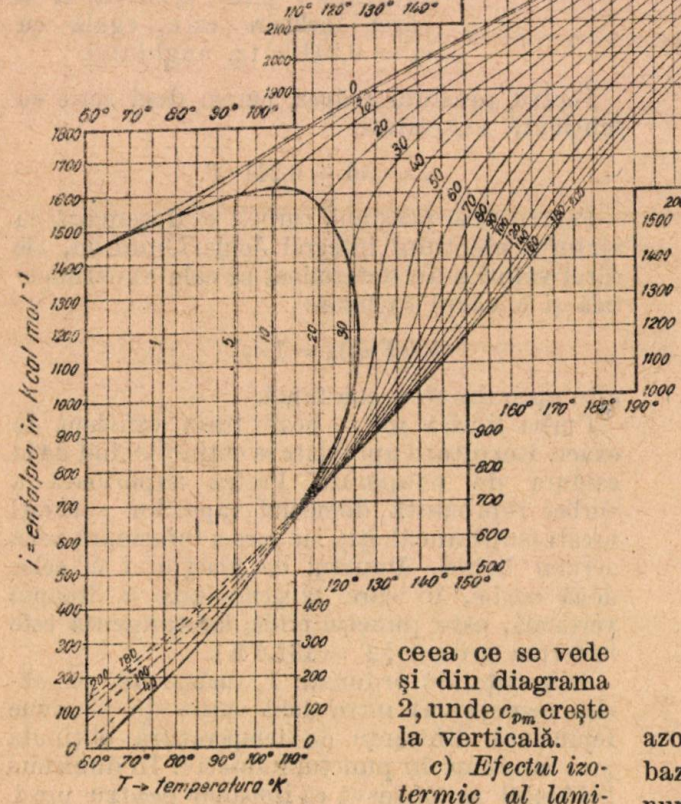


Diagrama 10. Diagrama i-T pentru azot (după Gherș)

ceea ce se vede și din diagrama 2, unde c_{pm} crește la verticală.

c) *Efectul izotermic al laminării.*

Acesta reprezintă diferența dintre entalpia aerului la presiunea inițială și finală, — $(\Delta i)_T$, la temperatura constantă T. Pentru această temperatură T (de ex. temperatura mediului ambiant) ordonata respectivă întretaie izobara p_0 — de la care începe laminarea — și $p_1 = 1$ kg. cm^{-2} la care sfîrșește laminarea, determinînd frigul obținut prin diferența

$$i_{p0} - i_{p1} = (\Delta i)_T \text{ (valoarea negativă).}$$

Concluzii

Aplicarea practică a diagramelor de stare a aerului ușurează în mod deosebit calculele termotehnice privind proiectarea instalațiunilor de lichefiere, pentru obținerea oxigenului și

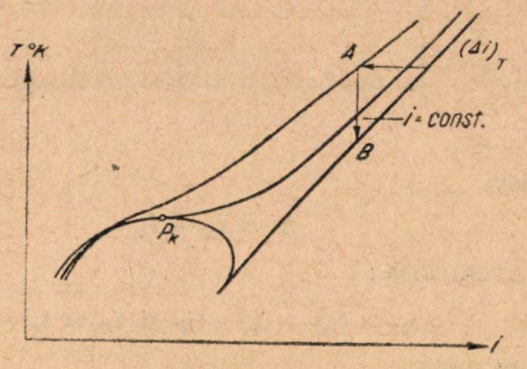


Fig. 8

azotului industrial. Aproape toate industriile de bază utilizează oxigenul și azotul; menționăm numai sinteza hidrocarburilor după sistemul Fischer-Tropsch, sinteza amoniacului după metoda Haber sau Claude, industria grea metalurgică în producerea fontei și oțelului, în fine, metodele de producerea energiei nucleare. Iată de ce socotim că este momentul, să examinăm cu atenție tehnica producerii oxigenului și azotului, din care se cunosc azi nu mai puțin de 78

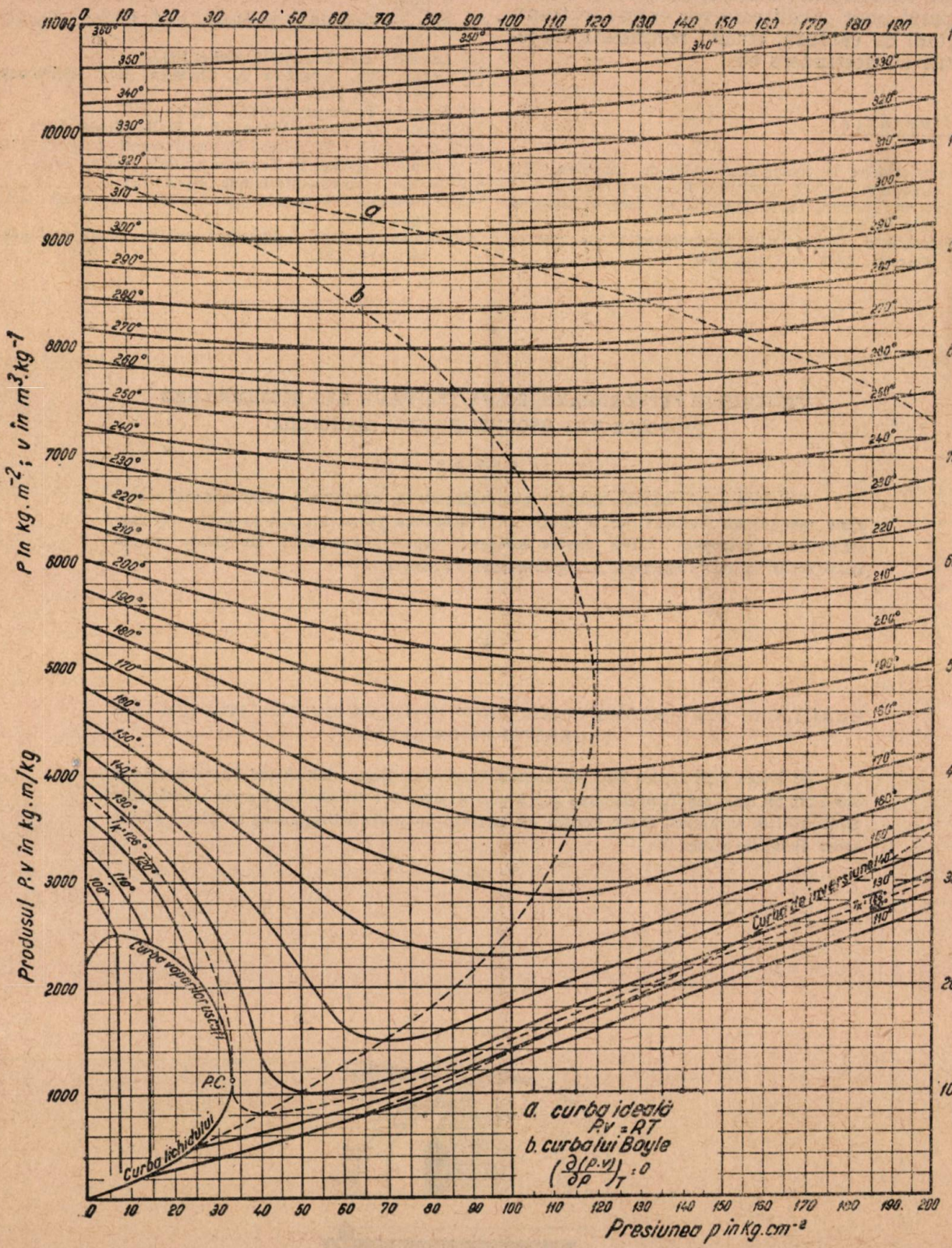


Diagrama 11. Diagrama *Pv-p* pentru azot.

scheme tehnologice; articolul de faţă este numai începutul unor studii care vor cuprinde transmiţătorii de căldură, studiul rectificării, dispozitivele de destindere etc.

Bibliografie:

[1] *Ghers*: Răcire la temperaturi profunde, Moscova, 1949 (traducere, vol. I, Institutul Romîno-Sovietic).
[2] *Galperin*: Indrumător asupra separării gazelor, Moscova, 1953 (în limba rusă).
[3] *Vulcalovici*: Proprietăţile termodinamice ale gazelor, Moscova, 1953 (în limba rusă).
[4] *Bescov*: Calcule termo-chimice, trad. Editura Tehnică, 1953.
[5] *Pavlov*: Exerciţii şi probleme, trad. Editura Tehnică, 1952.
[6] *Laschin*: Der Sauerstoff, Halle, 1937.
[7] *Dodge*: Cap. Separarea O_2, Chemical Eng. Handbook de Perry, N.Y. 1950.
[8] *Bruhat*: Thermodynamique, Paris, 1950.
[9] *Faltin*: Technische Wärmelehre, Halle (Saale), 1953.
[10] *Bosnakovic*: Technische Thermodynamik, Leipzig 1951.
[11] *Schule*: Technische Thermodynamik, Berlin, 1923.
[12] *Bruhat*: Thermodynamique, Paris, 1947.
[13] *Fantowskii*: Separarea amestecurilor de gaze, Moscova. 1947.
[14] *Malkov-Pavlov*: Indrumător pentru răciri profunde, Moscova, 1947.

★

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДИАГРАММ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПРОИЗВОДСТВА ПРОМЫШЛЕННОГО КИСЛОРОДА

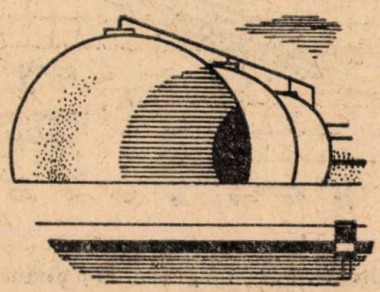
Резюме

В первой части статьи в кратце рассматриваются свойства и характеристика воздуха при нйзких температурах, с целью проектирования установок для производства промышленного кислорода. Затем дается пояснение термодинамических диаграмм, причем приводятся числовые примеры их практического применения.

★

BENÜTZUNG DER THERMODYNAMISCHEN DIAGRAMMEN ZUM STUDIUM DER SAUERSTOFFHERSTELLUNG

Im ersten Teill werden kurz die thermodynamischen Eigenschaften und Charakteristiken der Luft bei niedrigen Temperaturen geprüft um Anlagen für die Herstellung von industriellen Sauerstoff zu entwerfen. Dann werden die thermodynamischen Diagramme an Hand praktischer Beispiele erklärt.



BUTADIENĂ DIN ALCOOL ETILIC IN STRAT FLUIDIZAT

Ing. MARIANA ESAYAN și *Ing. I. CIOLAN*

Butadiena se prepară printr-un mare număr de metode, pornind de la o mare varietate de materii prime. Aplicabile la scară industrială sînt metodele care au la bază acetilena, alcoolul etilic, butanul și butilenele.

Acetilena constituie punctul de plecare în procedeul numit Aldol:

$$CH \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3 - CHO$$

$$2\ CH_3CHO \rightarrow CH_3-CHOH-CH_2-CHO$$

$$CH_3-CHOH-CH_2-CHO + H_2 \rightarrow CH_3-CHOH-CH_2-CH_2OH$$

$$CH_3-CHOH-CH_2-CH_2OH \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+2H_2O$$

Cu tot numărul mare de faze intermediare, randamentul în butadienă este 90% și puritatea butadienei 90%, după îndepărtarea gazelor ușoare (majoritatea propilenă).

Costul ridicat al acetilenei obținute din carbid este singura piedică care oprește procedeul să intre în competiție cu cele mai avantajoase procedee din punct de vedere economic. Noile procedee de obținere a acetilenei direct din gaz metan, ar putea schimba aspectul economic al problemei.

Alcoolul etilic este materia primă în procedeele Lebedev și Ostromîslenski.

Primul realizează transformarea alcool etilic-butadienă într-o singură treaptă:

$$2CH_3-CH_2OH \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+2H_2O+H_2$$

Simplitatea instalației de preparare este contrabalansată de puritatea redusă a butadienei obținute (75—80%), ceea ce complică procesul prin necesitatea unei purificări înaintate.

Procedeul Ostromîslenski realizează transformarea alcool etilic → butadienă în două trepte:

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3-CHO+H_2$$

$$CH_3-CHO+CH_3-CH_2OH \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+2H_2O$$

Procedeul este avantajos față de procedeul Lebedev din punct de vedere al purității butadienei. Randamentul 63% poate fi mărit și indirect printr-o bună utilizare a produșilor secundari tot pe linia cauciucului sintetic. (Etilena pentru stiren, butilenele pentru butadienă etc.).

Dezavantajele care decurg din efectuarea sintezei în două trepte par să nu fie importante, așa încît la compararea celor două procedee, balanța înclină în favoarea procedeului Ostromîslenski.

Ambele metode sînt rentabile numai în condițiile economice în care alcoolul etilic este o materie primă ieftină. Este cazul țărilor agricole, care fabrică alcool etilic prin metoda fermentativă și a țărilor înzestrate cu resurse silvice suficiente sau cu stuf, pentru a permite obținerea alcoolului etilic prin hidroliza lemnului sau a stufului. În aceeași categorie intră și țările cu un stadiu înaintat de dezvoltare a petrochimiei, care valorifică etilena din gazele de cracare sau etilena obținută din gazele de sondă prin piroliză.

Butilenele furnizate de cracarea catalitică a petrolurilor se pot transforma în butadienă fie prin dehidrogenare fie prin clorurare urmată de dehidroclorurare. Ambele procedee sînt avantajoase din punct de vedere al randamentului.

Butanul se transformă în butadienă prin dehidrogenare într-una sau două trepte. Cu toate că randamentul transformării este mai scăzut decît dacă se porneste direct de la butilene, folosirea procedeului pe linie de butan este mai atractivă, baza de materie primă fiind mai largă.

Rezolvarea practică a metodelor pornind de la butilene și butan ridică dificultăți tehnice foarte mari, care rezultă din condițiile impuse de termodinamica și cinetica reacției de dehidrogenare: cantitățile mari de căldură consumate de reacție trebuie introduse în ritmul rapid impus de viteza reacției de descompunere termică a reacțiilor care, la temperatura optimă a echilibrului de dehidrogenare, devine importantă.

Alegerea unuia din aceste procedee se face pe baza unei analize atente a elementelor care determină rentabilitatea procedeului: posibilitățile de procurare a materiei prime în condițiile economice date, puritatea produsului, randamentul procesului tehnologic, complexitatea problemelor tehnice pe care le ridică rezolvarea industrială a procedeului.

Din punct de vedere al materiei prime, pentru industria R.P.R. cele mai accesibile sînt cele două procedee pe bază de alcool etilic. Într-adevăr, țara noastră dispune datorită florei ei naturale (stuf) și a resurselor ei agricole, de importante cantități de plante bogate în celuloză și amidon, sau chiar zaharuri în stare liberă, care pot fi fermentate direct, respectiv transformate în dizaharide fermentabile. De asemenea, țara noastră pune actualmente bazele unei industrii de valorificare a etilenei prin transformarea ei în alcool etilic.

Între cele două procedee de preparare a butadienei pornind de la alcool etilic, s-a ales procedeul Lebedev, pentru că acesta obține butadiena într-o singură fază, într-o instalație simplă. În cadrul Institutului de Cercetări Chimice s-a studiat și pus la punct procedeul de preparare a butadienei din alcool etilic într-o treaptă, în strat fluidizat de catalizator.

Prezenta lucrare prezintă primele rezultate obținute în încercările de obținere a butadienei din alcool etilic într-o treaptă, în strat fluidizat de catalizator.

Fluidizarea a fost studiată ca procedeu în institutul nostru, atît sub forma fluidizării simple, cît și a fluidizării cu circulație.

Ideia aplicării fluidizării la obținerea butadienei din alcool etilic nu a existat în materialul documentar pe care l-am avut la dispoziție și constituie, în măsura în care informațiile noastre sînt complete, o ideie originală. Ideia aparține tov.. director tehnic al ICECHIM-ului, conferențiar ing. Al. Huch. Ea a izvorît din premiza că starea fluidizată este favorabilă desfășurării reacțiilor catalitice în general. Dată fiind importanța butadienei ca materie primă pentru cauciucul sintetic, s-a ales din diversitatea reacțiilor catalitice tocmai această reacție, cu atît mai mult, cu cît posibilitatea comparării rezultatelor obținute în strat fluidizat, cu rezultatele obținute în paralel în strat fix pe scară laborator și pilot, constituie un control prețios al procesului.

Lucrările de laborator au fost executate de un colectiv format din ing. Esayan Mariana, ing. Esayan Leon, ing. Ciolan Ion, ing. Florea Cornelia, ing. Curcă Maria, ing. Teodorescu Radu.

Justificarea aplicării fluidizării la reacția: alcool etilic → butadiena

S-a afirmat mai sus, că s-a contat pe un efect favorabil al aplicării fluidizării la reacția alcool etilic-butadienă. În cele ce urmează se va justifica această afirmație, explicîndu-se în ce mod condițiile tehnice de lucru în strat fluidizat pot aduce o ameliorare față de condițiile de lucru în strat fix. Pentru aceasta este necesar să se prezinte materialul documentar referitor la condițiile de transformare ale alcoolului butilic în butadienă în strat fix.

Condițiile de transformare ale alcoolului etilic în butadienă în strat fix

Catalizatorul este format dintr-o componentă deshidratantă și o componentă dehidrogenată.

În timpul reacției, cărbunele rezultat din descompunerea alcoolului etilic la elemente, se depune treptat pe catalizator și în special pe centrele de deshidratare ale acestuia. În consecință, activitatea catalizatorului începe să scadă, ceea ce se traduce printr-o micșorare în timp a conversiei. De asemenea, se modifică proporția între compușii rezultați din dehidrogenare și cei rezultați din deshidratare. Într-adevăr, compoziția gazelor de reacție arată o

creştere în timp a procentului de hidrogen, compuşi carbonilici şi hidrocarburi superioare — produşi ai reacţiei de dehidrogenare şi o scădere a procentului de etilenă şi butadienă — produşi ai reacţiei de deshidratare.

In timpul perioadei de reacţie, randamentul scade deci treptat, iar durata perioadei de lucru se fixează în funcţie de randamentul mediu acceptat.

Dezactivarea se remediază prin regenerarea cu aer la temperatura de 450...500°C. Regenerarea este o operaţie dificilă, întrucît depăşirea temperaturii peste 500°C provoacă pierderea ireversibilă a activităţii catalizatorului. In condiţiile stratului fix, aceste depăşiri sînt greu de evitat în toată masa catalizatorului. In scopul reducerii supraîncălzirilor se iau diferite măsuri, ca de pildă întrebuinţarea unui amestec de aer plus abur, drept agent de regenerare.

Cu toate precauţiile care se iau, activitatea catalizatorului scade ireversibil cu numărul de regenerări. Numărul de regenerări la care poate fi supus catalizatorul, fără o scădere apreciabilă a activităţii, este de aproximativ 100 pentru încercările de laborator şi de numai 40 pentru încercările industriale, unde regimul termic este mai greu de respectat.

Temperatura. Intregul material experimental din literatură indică existenţa unei temperaturi optime a procesului. Sub această temperatură, randamentul în butadienă scade ca urmare a micşorării vitezei de reacţie, iar peste această temperatură randamentul scade, de asemenea, datorită instabilităţii termice a butadienei. Temperatura influenţează randamentul în butadienă nu numai direct, prin acţiunea sa asupra formării butadienei, ci şi indirect, prin aceea că favorizează reacţiile de formare a butilenelor, a compuşilor carbonilici şi în general a produşilor secundari.

Dimensiunile reactorului constituie o preocupare specială din cauza gradienţilor de temperatură radiali observaţi în practică.

Literatura de specialitate arată că stratul fix de catalizator transmite prost căldura de la perete către centrul reactorului. Cum regimul termic are un rol important atît în faza de reacţie, cît şi în faza de regenerare, trebuie acordată toată atenţia alegerii diametrului tubului de reacţie.

Avantajele aplicării tehnicii de lucru în strat fluidizat

Dintr o analiză atentă a condiţiilor de descompunere în strat fix, rezultă că aplicarea fluidizării poate avea un efect favorabil asupra procesului, influenţînd pozitiv factorii care condiţionează procesul.

Catalizatorul atît de periclitat în operaţiile de regenerare în strat fix, la care supraîncălzirile sînt practic imposibil de evitat şi a cărui viaţă este din această cauză scurtată, va avea în condiţiile stratului fluidizat, un regim de temperatură uniform şi în consecinţă o activitate practic invariabilă, dacă într-adevăr singurul motiv al pierderii activităţii sale îl constituie supraîncălzirile peste o anumită limită.

Temperatura de reacţie fiind menţinută la valoarea temperaturii optime în toată masa catalizatorului, randamentul va avea şi el o valoare uniformă şi egală cu valoarea maximă.

Dimensiunile reactorului, care în cazul stratului fix erau impuse de necesitatea reducerii în cît mai mare măsură a gradienţilor radiali de temperatură, nu mai constituie o preocupare în cazul stratului fluidizat, întrucît gradienţii radiali sînt neglijabili, chiar la reactori de fluidizare gigantici (Ø 10—15 m).

Pe lîngă aceste avantaje care apar evident din compararea condiţiilor de lucru în strat fluidizat, cu condiţiile de lucru în strat fix, mai trebuie menţionat că în cazul adoptării procedeului continuu cu circulaţia catalizatorului, apar avantaje suplimentare:

— menţinerea randamentului la valoarea maximă în tot timpul procesului, prin împrospătarea continuă a catalizatorului cu catalizator regenerat;

— bilanţ caloric avantajos în urma recuperării căldurii degajate la regenerare;

— continuitatea procesului.

Instalaţia de laborator

Instalaţia folosită în laborator pentru obţinerea butadienei în strat fluidizat, este reprodusă în fig. 1. Reactorul *1* este un tub de sticlă cu ⌀ 24 mm. La partea inferioară a reactorului o placă de sticlă sinterizată de porozitate G_1 asigură divizarea fină a mediului de fluidizare (vapori de alcool) în stratul de catalizator. Depunerea particulelor de catalizator antrenate de curentul gazos se face în partea superioară a reactorului, care este în acest scop lărgită la ⌀=45 mm.

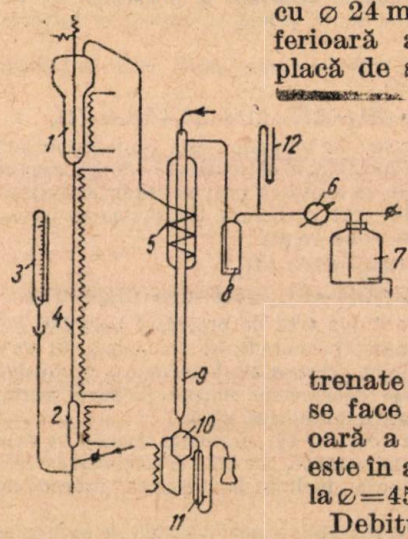


Fig. 1

Debitul de alcool lichid care alimentează vaporizatorul *2* se măsoară într-un vas Mariotte gradat *3*. Vaporii de alcool sînt aduşi la o temperatură apropiată de temperatura de reacţie în preîncălzitorul *4*.

Gazele rezultate conţin pe lîngă butadienă, hidrogen şi apă — produşi ai reacţiei principale (alcool etilic-butadienă) şi butilenă, etilenă, bioxid de carbon, acetaldehidă şi componenţi grei, produşi ai reacţiilor secundare.

Componenţii condensabili, apa şi alcoolul nereacţionat, se condensează în spirala coloanei *5* răcită la +5°C. Acetaldehida din gaze se elimină prin spălare cu apă. Gazele libere de acetaldehidă se măsoară în contorul *6* şi se prind în gazometrul *7*. Spălarea acetaldehidei se controlează la vasul de barbotare *8* care conţine un reactiv care dă reacţie de culoare cu acetaldehida. Butadiena reţinută în apele de spălare de la coloana de absorbţie a acetaldehidei, este pusă în libertate în coloana de striping *9*. Fierbătorul *10* este menţinut la fierbere pentru a provoca degajarea butadienei. Apele de spălare libere de butadienă se scot continuu din sistem, după ce au fost în prealabil răcite *11*

pentru a minimaliza pierderile de acetaldehidă.

Rezultate experimentale

Din cele de mai sus rezultă că pentru obținerea unei butadiene de o puritate satisfăcătoare și cu un randament bun trebuie respectate condiții severe de lucru :

1. Menținerea unei temperaturi constante în tot timpul reacției, cu toate că este necesar un aport apreciabil de căldură din exterior.
2. Menținerea catalizatorului în starea în care activitatea componentelor deshidratante și dehidrogenante, se găsește într-un raport optim.
3. Un timp de contact scurt.
4. Din (2) și (3) rezultă o frecvență mare a regenerărilor.

Pentru satisfacerea dezideratelor menționate, aplicarea tehnicii fluidizării părea indicată. Lucrările experimentale efectuate au avut ca scop verificarea acestei presupuneri și în cazul obținerii unor rezultate identice sau mai bune decît cele de la fabricarea butadienei din alcool în strat fix, determinarea condițiilor concrete de fabricație.

Rezultatul primei faze de cercetare putea fi considerat interesant chiar în cazul cînd puritatea și randamentul ar fi fost egale cu cele obținute în strat fix, pentru că aplicarea fluidizării asigură o regenerare și deci o fabricație continuă. Compoziția și modul de preparare al catalizatorului au fost studiate aparte, odată cu punerea la punct a procedeului de fabricare în strat fix.

Cercetările în strat fluidizat au urmărit în special influența temperaturii de lucru și variația activității catalizatorului în timp. Regenerarea s-a făcut discontinuu.

Pentru evaluarea rezultatelor s-au definit :

Conversia (% molare alcool reacționat)

$$c = \frac{2.\ 100\ \text{moli}\ C_4H_6\ \text{produs}}{\text{moli}\ C_2H_6O\ \text{intrați}}$$

Conversia s-a calculat întotdeauna global pentru perioada de lucru între două regenerări.

Randament global (mol alcool transformat în butadienă raportat la moli de alcool consumați)

$$= \frac{2.100.\ \text{moli}\ C_4H_6\ \text{produși}}{\text{moli}\ C_2H_6O\ \text{intrați} - \text{moli}\ (C_2H_6O + C_2H_4O)\ \text{recuperați}}$$

Acetaldehida este considerată produs reciclabil. Randamentele obținute sînt globale pentru perioada de lucru dintre două regenerări. Pentru că produșii grei în condensat și carbonul depus pe catalizator în cursul reacției nu reprezintă cantități apreciabile (maximum 4% din alcoolul introdus), cel puțin pentru compararea rezultatelor, este rapidă și utilă exprimarea randamentului numai din analiza gazelor, analiză care și așa trebuie făcută complet și continuu pentru determinarea purității butadienei obținute. Astfel rezultă :

$$= \frac{2.100.\ \%C_4H_6}{2.\ \%\ C_4H_6 + 2.\ \%.C_4H_8 + \%\ C_2H_4 + 1/2.\ \%\ CO_2}$$

Coeficienții 2 și 1/2 reprezintă moli de alcool necesari pentru obținerea unui mol de C_4H_6, CO_2, etc.

Numitorul este proporțional cu alcoolul total reacționat pentru producerea gazelor. Numărătorul, cu alcoolul trecut în butadienă.

Cu acest randament s-a putut lucra bine și de fapt nici nu se putea proceda altfel pentru studiul variației randamentului în timp, din cauza inerției instalației de spălare a gazelor.

Compararea procedeului în strat fix cu procedeul în strat fluidizat

Incercările s-au efectuat pe catalizatorul utilizat și în strat fix. Granulația catalizatorului în toate încercările făcute a fost de 75—100 μ. Redăm tabela 1 cu rezultate comparative.

Tabela 1

	Strat fluidizat	Strat fix
Temperatura, °C	420	420
Timp de contact, s	3,9	6
Incărcare specifică, g alcool/h × g cat.	3,2	1,18
Randament global, % molare	71,5	58
Conversie globală, % molare	34,5	37
Compoziția gazelor, %		
C_4H_6	30,5	25,9
C_4H_8	3,2	7,15
CO_2	1,7	2,25
C_2H_4	7,2	10,7
H_2	57	53
Puritatea butadienei în amestecul componenților C_4 %	90	78,5

Așa dar randamentul în strat fluidizat este cu 23% mai mare decît în strat fix, iar conversia cu 7% mai mică, deficiență puțin importantă pentru procedeu în general și remediabilă într-o instalație mai mare decît cea de laborator, în care se va putea mări înălțimea stratului de catalizator și în consecință timpul de contact.

Esențială este puritatea butadienei obținute cu mult superioară celei din strat fix.

Ca urmare s-a trecut la faza a doua a experimentării.

Studiul reacției de formare a butadienei din alcool etilic, într-o treaptă, în strat fluidizat.

Experimentările s-au făcut cu catalizatorul utilizat și în strat fix, de o granulație 75—100 μ.

Timpul de contact este determinat de viteza vaporilor de alcool și de înălțimea stratului. In cazul stratului fluidizat viteza nu poate fi variată decît în limitele relativ strînse pe care le impune menținerea catalizatorului în stare fluidizată. Calitatea fluidizării impune, de asemenea, un anumit raport între diametru și înălțimea stratului. In domeniul de viteze și de înălțimi de strat care s-au putut realiza în instalația de laborator, nu s-au obținut timpi de contact mai mari ca 4 secunde. S-a observat

o creştere a randamentului şi a conversiei cu timpul de contact (vezi fig. 3).

Cele două curbe reprezentative pentru 420°C se deosebesc prin mărirea timpului de contact. Se constată că la 420°C şi 4 secunde timp de contact, s-a obţinut un randament superior experienţei la 420°C şi 2,7 secunde timp de contact.

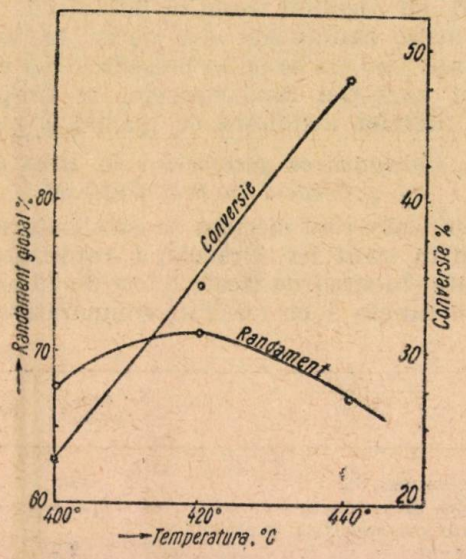


Fig. 2

Temperatura s-a variat între 400 şi 440°C, timpul de contact păstrîndu-se la valoarea maximă pe care o putem realiza.

Rezultatele pot fi comparate în tabela 2 şi fig. 2.

Tabela 2

Temperatura, °C	400	420	440
Timp de contact, s	3,8	3,9	4
Încărcarea catalizatorului, g alcool/g catalizator · oră	3,2	3,2	3,2
Randament global, % mol.	67,5	71,5	67
Conversia, % mol.	23,2	34,5	47
Durata încercării, min.	175	95	170
Puritatea butadienei, % din totalul fracţiei C_4	85	90	85,5

Se poate constata că funcţia $\eta = f(t)$ trece printr-un maxim bine marcat, corespunzător temperaturii de 420°C. Curba reprezentînd $c = f(t)$ creşte continuu. Temperatura optimă de 420°C corespunde unui timp de contact 4 secunde. Urmează ca în instalaţia pilot, unde timpul de contact nu va mai fi limitat superior de dimensiunile vasului de reacţie, să se studieze efectul combinat al timpului de contact şi temperaturii.

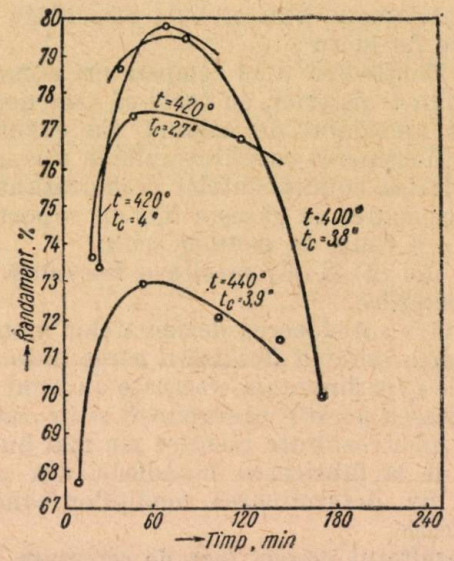


Fig. 3

Variaţia activităţii catalizatorului în timp a fost urmărită pe etape de maximum 200 minute. Randamentele au fost calculate din analiza gazelor şi rezultatele sînt redate în fig. 3. Se observă maxime care într-o instalaţie industrială trebuie menţinute prin regenerarea continuă a catalizatorului. Diferitele curbe de alură asemănătoare, se aşază în domenii diferite, în funcţie de timpul de contact şi de temperatura de lucru.

Concluzii

Procedeul de fabricare a butadienei după Lebedev în strat fluidizat este superior celui în strat fix. Singură conversia este mai mică în strat fluidizat, dar poate fi corectată printr-o mărire convenabilă a timpului de contact (circa 7 %).

Procedeul asigură un randament ridicat şi o puritate de 90% pentru butadiena obţinută. Menţionăm că în cursul unora dintre determinări au fost obţinute şi purităţi superioare.

★

БУТАДИЕН ИЗ ЭТИЛОВОГО СПИРТА В ВИДЕ ФЛЮИДИЗИРОВАННОГО СЛОЯ

В рамках Химического научно-исследовательского института изучен и освоен одноступенчатый процесс выработки бутадиена из этилового спирта, при постоянном слое катализатора.

В статье приводятся первые результаты, достигнутые в вышеупомянутом институте.

★

BUTADIEN AUS AETHYLALKOHOL IN FLÜSSIGER SCHICHT

Im Rahmen des Instituts für chemische Untersuchungen wurde das Verfahren zur Herstellung von Butadien aus Aethylalkohol in einer Stufe und in flüssiger Schicht eingehend geprüft und vollendet.

Der gegenwärtige Artikel gibt einen Überblick auf die ersten, im Laboratorium des genannten Institutes erzielten Ergebnisse.

PERFECȚIONĂRI TEHNICE ADUSE POMPELOR DE MERCUR DIN INSTALAȚIILE DE ELECTROLIZĂ

Ing. W. GORĂNESCU

Vechile instalații de electroliză, la secțiile clorosodice din industria noastră chimică, utilizau — pentru pomparea mercurului din pilă în celulă — un sistem de roată elevatoare cu cupe acționată de un electromotor de 1420 rotații/minut, prin intermediul unui reductor de viteză cu raport de reducere 1/400.

Printre dezavantajele acestui sistem erau următoarele :

— Pomparea mercurului era discontinuă.

— Construcția deschisă a roții elevatoare permitea stropiri și, deci, pierderi mari de mercur.

— Reductorul de viteză 1/400 era o piesă de construcție specială, greu de uzinat și aproximativ de 2 ori mai scump decît roata elevatoare însăși.

— Intreținerea acestui echipament era foarte costisitoare, datorită în special uzurilor mari la piesele componente ale reductorului de viteză.

In anul 1951, tov. dr. ing. I. Moldovan și autorul acestui articol, ambii proiectanți la „IPROCHIM", au venit cu propunerea înlocuirii roții elevatoare, printr-un sistem de pompă de un tip cu totul nou.

Dintr-o documentație foarte sumară [1] s-a putut afla la acea dată de existența unui asemenea tip de pompă la uzinele chimice germane. Documentația consta dintr-o schiță de principiu extrem de simplist executată, menționîndu-se că rotorul tronconic se rotește cu 425 rot/min. Lipsea însă cu desăvîrșire o descriere a funcționării pompei, indicarea metodei de calcul pentru dimensionare sau, cel puțin, cîteva cote din care să se poată deduce ordinul de mărime al pieselor componente.

Cu acest material, autorii primului tip de pompă executat în țară au rezolvat totuși problemele de funcționare, de calcul pentru dimensionare și problemele constructive.

Metoda de calcul utilizată și descrisă în cuprinsul acestui articol este de concepție proprie.

Modul de construcție este arătat în fig. 1.

Materialul de construcție utilizat este fonta cenușie.

Mercurul, care se scurge prin pilă și pătrunde în rotorul pompei pe la partea inferioară a acestuia, este antrenat în mișcarea de rotație a acestuia, datorită nervurilor prevăzute pe fața interioară a peretelui rotorului, ca și frecărilor create de forțele centrifuge.

Forța centrifugă, care ia naștere din rotație, dă o componentă ascendentă, paralelă cu pere-

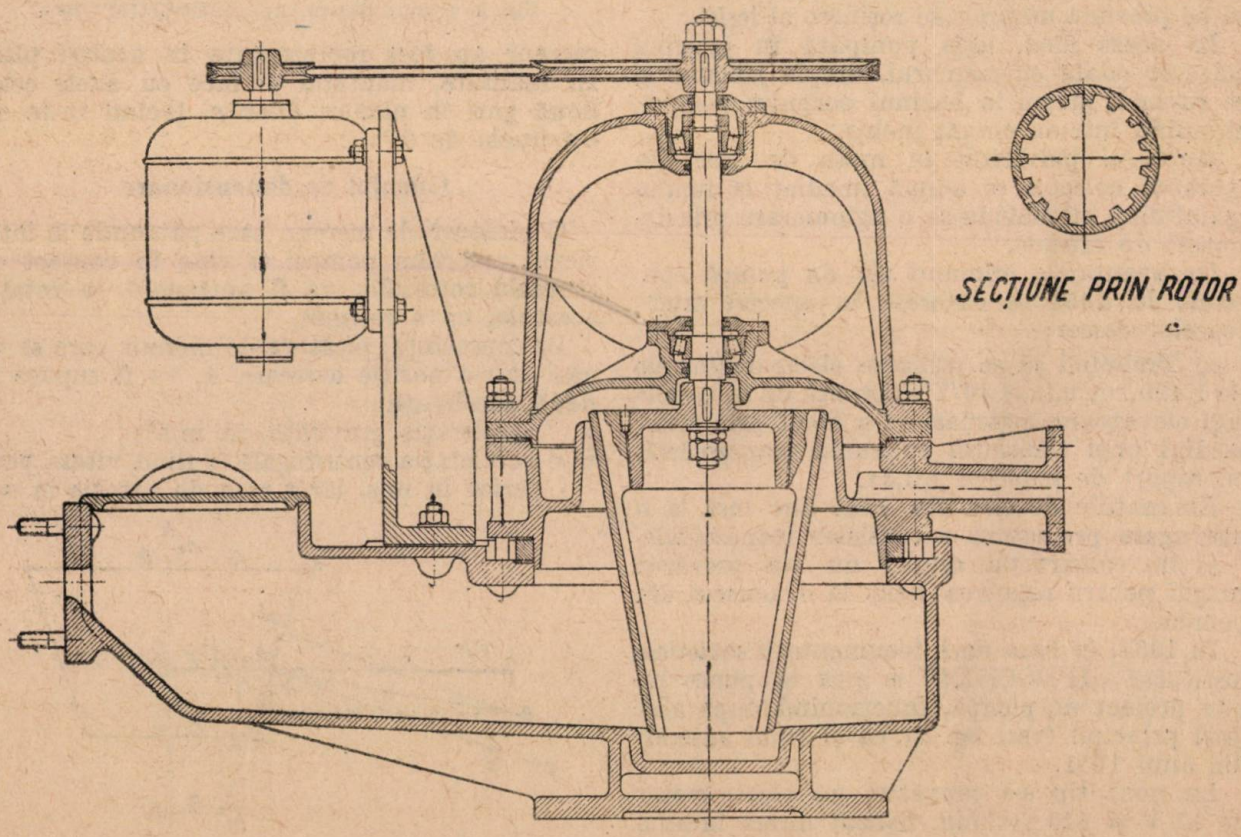


Fig. 1. Pompă de mercur, tip „IPROCHIM" 1951.

tele înclinat al rotorului. In consecinţă, pe faţa interioară a rotorului pompei se va urca un film de mercur, care — odată ajuns la baza superioară a rotorului — va fi proiectat, pulverizat şi captat într-un jghiab colector circular, prevăzut cu o gură de scurgere spre celulă.

Odată cu mercurul se pompează şi o cantitate de leşie, care totuşi nu trebuie să ajungă în celulă.

Existenţa unei mici cantităţi de leşie în bazinul corpului pompei nu trebuie suprimată. Experienţele făcute de autori, cu prototipul pompei executate în ţară în 1951, au demonstrat că eliminarea leşiei din corpul pompei dă naştere la o rapidă depunere de cristale în jghiabul colector, depunere produsă prin evaporarea picăturilor de leşie antrenate de mercur, în clipa pulverizării filmului de mercur la evacuarea din rotor.

Această masă de cristale, în care se găseşte înglobat şi mercur fin pulverizat, reuşeşte să blocheze complet jghiabul colector şi gura de evacuare din pompă, într-un timp foarte scurt.

Existenţa unei cantităţi suficiente de leşie în corpul pompei asigură o funcţionare normală, cu condiţia ca la admisia mercurului în celulă să se prevadă un prag de reţinere al leşiei.

In acest mod, leşia pompată în jghiabul colector odată cu mercurul, umple jghiabul şi se revarsă înapoi în bazinul corpului pompei, circulînd într-un circuit închis.

Mercurul pulverizat în masa de leşie din jghiabul colector se adună imediat la fundul jghiabului, eliminîndu-se o aglomerare prin depuneri de cristale.

Dezavantajele primului tip de pompă construit în 1951 se datoresc în special următoarelor cauze :

a) Trebuind să se utilizeze electromotoarele de 1 420 rot/min şi 40 V existente de la vechile roţi elevatoare, acţionarea s-a făcut prin intermediul unei transmisii cu curea trapezoidală, cu raport de reducere 1/3,34.

Emanaţiile de clor din hală duc însă la o distrugere prematură a curelelor trapezoidale.

b) In construcţia celulei nu s-a prevăzut pragul pentru reţinerea leşiei la evacuarea din pompă.

In 1954, în baza unei documentaţii sovietice, institutul „IPROCHIM" a pus la punct un nou proiect de pompă, funcţionînd după aceleaşi principii (vezi fig. 2) ca şi tipul anterior din anul 1951.

La noul tip s-a prevăzut un electromotor de 40 V şi 440 rot/min, flanşat direct în axul rotorului pompei. Construcţia pompei a putut fi astfel simplificată.

De asemenea, s-a prevăzut, chiar la gura de evacuare a pompei, un prag pentru reţinerea leşiei.

Din punct de vedere constructiv, tipul de pompă proiectat în 1954 corespunde în totul datelor din literatura tehnică de specialitate [2], recent publicate.

In fig. 1 şi 2, pentru simplificarea desenului, axele gurilor de admisie şi evacuare pentru

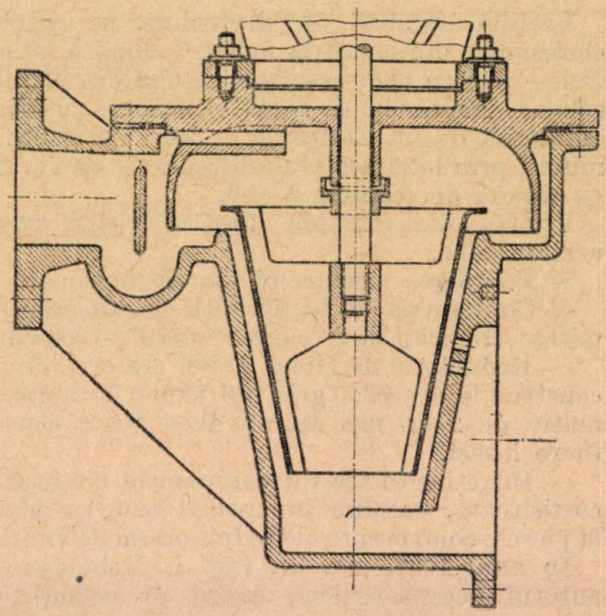


Fig. 2. Pompă mercur, tip „IPROCHIM" 1954.

mercur au fost reprezentate în acelaşi plan. In realitate, montajul se face cu axele celor două guri în planuri diferite, făcînd între ele un unghi de 90°.

Calculul de dimensionare

O picătură de mercur, care pătrunde în interiorul rotorului pompei şi vine în contact cu peretele rotorului, va fi antrenată în rotaţia acestuia, cu n rot/min.

In consecinţă, picătura de mercur care se va găsi într-o poziţie oarecare A, va fi supusă la două acceleraţii :

g acceleraţia gravităţii, în m/s²;

v^2/r acceleraţia centrifugală (v fiind viteza periferică în m/s, iar r raza de rotaţie în m).

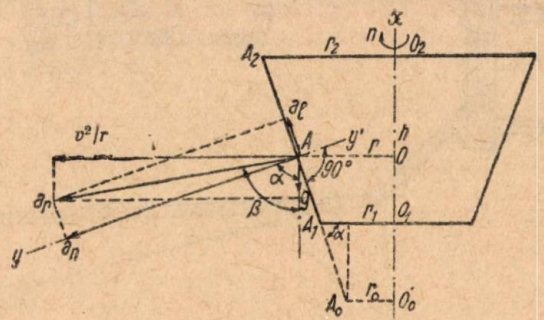


Fig. 3.

Notaţii :

$r_0 = O_0 A_0$ $r_1 = O_1 A_1$ $r_2 = O_2 A_2$ $r = OA$ $l = A_0 A$ $h = O_1 O_2$

Rezultanta celor două acceleraţii (vezi fig. 3) va fi :

$$a_r = g/\cos\beta. \qquad (1)$$

Această rezultantă se poate descompune și ea după o normală $y - y'$ la generatricea A_1A_2 și după direcția de ridicare a mercurului în pompă, adică după A_1A_2.

Obținem componentele a_n după normala $y—y'$ și a_l după direcția A_1A_2. Componenta a_n a accelerației dezvoltă o forță care va da presiunea mercurului în A pe peretele rotorului; iar componenta a_l dezvoltă forța de antrenare (în punctul A) a picăturii de mercur. Antrenarea mercurului se datorește în parte frecării ce ia naștere din cauza presiunii pe perete creată de componenta a_n a accelerației, și în parte nervurării interioare a peretelui rotorului.

Din fig. 3 deducem:

$$a_l = a_r \sin(\beta—\alpha). \tag{2}$$

Deci condiția de funcționare a pompei va fi:

$$a_l > 0 \text{ sau } \beta > \alpha$$

Unghiul β rezultă din relațiile:

$$v^2/r = g \cdot \operatorname{tg}\beta \tag{3}$$

$$v = \pi \cdot r \cdot n/30. \tag{4}$$

Inlocuind, vom obține:

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{v^2}{r \cdot g} = \frac{1}{g}\left(\frac{\pi \cdot n}{30}\right)^2 r. \tag{5}$$

Notăm cu k_1 valoarea constantă din relația de mai sus:

$$k_1 = \frac{1}{g}\left(\frac{\pi \cdot n}{30}\right)^2 = 0{,}00112.\ n^2 \tag{6}$$

în care $g = 9{,}81$ m/s², iar n este un parametru ales, pe care îl admitem în calcule. Rezultă:

$$\operatorname{tg}\beta = k_1 \cdot r. \tag{7}$$

Practic, noi vom admite și unghiul α ca parametru ales. Debitul pompei va fi zero, atunci cînd $\beta_0 = \alpha$, adică mercurul în contact cu un anumit punct de pe peretele interior al rotorului pompei va fi supus la forțe perfect echilibrate. Pentru această situație vom putea scrie relația:

$$r_0 = \operatorname{tg}\alpha / k_1 \tag{8}$$

iar componenta accelerației a_l care dezvoltă forța de antrenare a mercurului va avea valoarea:

$$a_{l_0} = a_r \cdot \sin(\beta_0 — \alpha) = 0.$$

Să determinăm acuma viteza de ridicare w a mercurului, pentru o situație intermediară oarecare în A (vezi fig. 3).

Scriem relațiile dintre spațiu (l), viteză (w), accelerație (a_l) și timp (t):

$$w = \mathrm{d}l/\mathrm{d}t \tag{9}$$

$$a_l = \mathrm{d}w/\mathrm{d}t. \tag{10}$$

Prin eliminarea valorii $\mathrm{d}t$ din cele două relații de mai sus, rezultă:

$$w \cdot \mathrm{d}w = a_l \cdot \mathrm{d}l \tag{11}$$

și integrînd

$$\int_0^w w \cdot \mathrm{d}w = \int_0^l a_l \cdot \mathrm{d}l. \tag{12}$$

Să căutăm acum să exprimăm pe a_l și $\mathrm{d}l$ în funcție de r. Din relațiile (1) și (2) putem scrie:

$$a_l = g \frac{\sin(\beta - \alpha)}{\cos\beta} \tag{13}$$

și înlocuind:

$$\sin(\beta — \alpha) = \sin\beta \cdot \cos\alpha — \sin\alpha \cdot \cos\beta \tag{14}$$

rezultă

$$a_l = g(\operatorname{tg}\beta \cdot \cos\alpha — \sin\alpha). \tag{15}$$

Ținînd seamă și de relația (7) putem scrie:

$$a_l = g \cdot k_1 \cdot \cos\alpha \cdot r — g \cdot \sin\alpha \cdot \tag{16}$$

In relația de mai sus notăm cu k_2 și k_3 valorile constante care rezultă din parametri aleși și admiși în calcule:

$$k_2 = g \cdot k_1 \cdot \cos\alpha = \left(\frac{\pi \cdot n}{30}\right)^2 \cos\alpha \tag{17}$$

$$k_3 = g \cdot \sin\alpha \tag{18}$$

deci rezultă următoarea formă sub care putem scrie relația (16):

$$a_l = k_2 \cdot r — k_3. \tag{19}$$

Din fig. 3, mai putem deduce următoarea relație:

$$l = \frac{r - r_0}{\cos\alpha} = \frac{1}{\cos\alpha} r — \frac{r_0}{\cos\alpha} \tag{20}$$

Notăm și de astă dată cu k_4 și k_5 valorile constante care rezultă din parametri aleși și admiși în calcule:

$$k_4 = \frac{1}{\cos\alpha} \tag{21}$$

$$k_5 = \frac{r_0}{\cos\alpha}. \tag{22}$$

Rezultă următoarea formă sub care putem scrie relația (20):

$$l = k_4 \cdot r — k_5. \tag{23}$$

Derivata sa va fi:

$$\mathrm{d}l = k_4 \cdot \mathrm{d}r. \tag{24}$$

Introducînd relațiile (19) și (24) în relația (12) și integrînd, rezultă:

$$\frac{w^2}{2} = k_2 \cdot k_4 \int_{r_0}^{r} r \cdot \mathrm{d}r — k_3 \cdot k_4 \int_{r_0}^{r} \mathrm{d}r =$$

$$= k_2 \cdot k_4 \frac{r^2 - r_0^2}{2} — k_3 \cdot k_4 (r — r_0). \tag{25}$$

Grupînd valorile constante din relația de mai sus și extrăgînd pe w, rezultă:

$$w = \sqrt{k_6 \cdot r^2 — k_7 \cdot r + k_8} \ldots \text{m/s} \tag{26}$$

în care:

$$k_6 = k_2 \cdot k_4 = \left(\frac{\pi \cdot n}{30}\right)^2 = 0{,}011 \cdot n^2 \tag{27}$$

$$k_7 = 2\, k_3 \cdot k_4 \approx 19{,}6 \cdot \operatorname{tg}\alpha$$

$$k_8 = 2k_3 \cdot k_4 \cdot r_0 — k_2 \cdot k_4 \cdot r_0^2 \tag{28}$$

$$= k_7 \cdot r_0 — k_6 \cdot r_0^2 = \tag{29}$$

Fie F secţiunea în m² a mercurului care se ridică în rotorul pompei, raportîndu-ne la un plan orizontal oarecare care ar trece prin A (vezi fig. 3). Debitul pompei va fi:

$$Q = F \cdot w \quad \text{m}^3/\text{s} \quad (30)$$

Puterea necesară pentru pomparea mercurului la înălţimea h a rotorului pompei, va fi:

$$N_u = \frac{1\,000 \cdot Q \cdot \gamma \cdot h}{102 \cdot \eta}, \quad \text{kW} \quad (31)$$

unde:

$\gamma = 13{,}54$ kg/dm³ ...greutatea specifică a mercurului;

$\eta \approx 0{,}95$ . . . .randamentul datorat transmisiei şi frecărilor în lagăre.

Inlocuind în relaţia (31) rezultă:

$$N_u \approx 140 \cdot Q \cdot h \text{kW} \cdot \quad (32)$$

Exemplu de calcul

Ni se cere să dimensionăm o pompă de mercur, care să îndeplinească următoarele caracteristici:

— debitul $Q = 0{,}0004$ m³/s

— înălţimea de ridicare utilă $h_u = 0{,}2$ m.

Alegem următorii parametri:

$n = 425$ rot/min;

$\alpha = 80°$;

$h = 0{,}285$ m înălţimea rotorului pompei;

$r_1 = 0{,}050$ m raza interioară la baza rotorului pompei.

Din relaţia (6) rezultă:

$$k_1 = 0{,}00112 \cdot 425^2 \cong 202$$

şi introducînd valoarea lui k_1 în relaţia (7):

$$\text{tg}\,\beta_1 = 202 \cdot 0{,}050 = 10{,}1$$

$$\beta_1 \cong 84°\ 20'$$

Deci condiţia de funcţionare a pompei $\beta > \alpha$ este îndeplinită.

Vom calcula viteza mercurului la baza rotorului, aplicînd relaţia (26) şi calculînd coeficienţii k_6, k_7 şi k_8 din relaţile (27), (28,) (8) şi (29)

$k_6 = 0{,}011 \cdot 425^2 \cong 1980$

$k_7 = 19{,}6 \cdot 5{,}67 \cong 111$

$r_0 = 5{,}67/202 \cong 0{,}028$ m.

$k_8 = 111 \cdot 0{,}028 - 1980 \cdot 0{,}028^2 \cong 1{,}56$

$w_1 = \sqrt{1980 \cdot 0{,}050^2 - 111 \cdot 0{,}050 + 1{,}56} \cong$
$\cong 0{,}98$ m/s.

Din relaţia (30) deducem secţiunea F_1 a mercurului, la baza inferioară a rotorului:

$$F_1 = \frac{Q}{w_1} = \frac{0{,}0004}{0{,}98} \cong 0{,}00041 \text{ m}^2$$

Secţiunea F_1 trebuie asigurată prin antrenarea mercurului între nervurile prevăzute în acest scop pe faţa interioară a rotorului.

Puterea necesară o calculăm cu relaţia (32):

$$N_u = 140 \cdot 0{,}0004 \cdot 0{,}285 \cong 0{,}0154 \text{ kW} \cdot$$

Practic, puterea instalată va fi de aproximativ 15 — 20 ori mai mare, iar dimensionarea la rezistenţă a organelor transmisiei se va face în consecinţă.

Motivul pentru care se admite o putere instalată mărită de aprox. 15 — 20 ori faţă de cea calculată, se datoreşte atît inerţiei mari a rotorului la pornire, cît şi faptului că la pornire nivelul mercurului nu va putea fi menţinut la nivelul bazei inferioare a rotorului, ci se va găsi la un nivel mult mai ridicat. In aceste condiţii frecarea rotorului cufundat în mercur va fi mare, iar viteza w, secţiunea F şi deci debitul Q al pompei vor fi mult mai mari timp de cîteva secunde, pînă cînd se stabileşte în pompă un nivel de regim (practic, la nivelul bazei inferioare a rotorului).

Cît de mult poate creşte viteza w o aflăm calculînd pe w_2 la nivelul bazei superioare a rotorului:

$r_2 = r_1 + h \cdot \text{cotg}\alpha = 0{,}050 + 0{,}285 \cdot 0{,}1763 \cong$
$0{,}100$ m

$w_2 = \sqrt{1980 \cdot 0{,}100^2 - 111 \cdot 0{,}100 + 1{,}56} \cong$
$3{,}2$ m/s.

Bibliografie

[1] * * * : Broşura „Survey of the chlorine and caustic plants in western and southern Germany", noiembrie 1945.

[2] * * * : „Chemical Engineering Progress", nr. 7, iulie 1955, pag. 309.

★

ТЕХНИЧЕСКОЕ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РТУТНЫХ НАСОСОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ УСТАНОВОК

Резюме

Автор рассматривает метод расчета конструирования нввого типа ртутных насосов, применяемых на электролизных установках румынской химической промышленности.

★

TECHNISCHE VERVOLLKOMMUNGEN DER QUECKSILBERPUMPEN IN DEN ELEKTROLYSEINSTALLATIONEN

Der Artikel befasst sich mit dem Berechnungs- und Konstruktionssystem der neuen Quecksilberpumpen die in die Elektrolyseinstallationen der chemischen Industrie in der R.V.R. eingeführt wurden.

ADITIVI ORGANICI PENTRU BETOANE

Dr. ing. VALERIA PȘEMEȚCHI și *dr. SIMONA ZUGRĂVESCU*

Betonul, cel mai important material de construcție modern, se caracterizează prin diversitatea utilizărilor sale. El servește nu numai pentru construcții în general (civile, industriale, drumuri, poduri, hidrotehnice), ci și pentru obiecte supuse la solicitări speciale, construcții speciale rezistente la foc, la acizi sau impermeabile pentru raze nucleare. Betoanele utilizate pentru toate aceste scopuri trebuie să corespundă anumitor condiții și să prezinte anumite însușiri speciale. Pe de altă parte, compoziția betonului trebuie să fie economică, consumul de ciment cît mai mic și prelucrarea cît mai ieftină.

Se poate obține un beton care să satisfacă toate condițiile impuse, prin simplă alegere adecvată a materialelor componente, prin calculul corect al compoziției, prin confecționarea și turnarea mecanizată a amestecului de beton și prin tratarea corectă a betonului în prima perioadă a întăririi lui. De multe ori însă, confecționarea economică a unui beton prezintă unele dificultăți, pentru înlăturarea cărora s-au căutat alte soluții.

Din practică, se știe de mult că anumite substanțe adăugate într-o proporție mică (zecimi sau sutimi de procente) în mortar sau beton, influențează favorabil unele însușiri tehnice ale acestora și în multe cazuri le conferă proprietăți speciale, greu de obținut pe altă cale. Aceste substanțe, altele decît componentele obișnuite ale betonului, cum sînt ciment, apă și agregate, le numim aditivi.

Aditivii pot fi de natură anorganică și organică. Aditivii anorganici se cunosc de mult timp și nu vor fi luați în considerație în articolul de față, care se ocupă exclusiv de aditivi organici.

Necesitatea utilizării aditivilor organici, avantajiile și dezavantajiile pe care le aduce această utilizare, s-au desbătut pe larg în literatura de specialitate [1—18]. In ceea ce privește însă compoziția și modul de fabricare a aditivilor folosiți, se găsesc indicații în literatură numai despre produsele fabricate în U.R.S.S. Produsele fabricate în alte țări sînt brevetate și în unele cazuri se cunosc numai denumirile lor comerciale.

In general, prin folosirea aditivilor, se urmărește fie îmbunătățirea calității betonului, fie, menținînd calitatea egală cu aceea a betonului fără aditivi, se caută o economie a materialelor sau a manoperii necesare.

Proprietățile tehnice ale betoanelor, cele mai căutate, sînt: rezistențe mecanice ridicate, durabilitate, lucrabilitate bună, segregare unică și impermeabilitate cît mai mare; ele depind de unii factori care de obicei nu se pot măsura.

Agenții pentru îmbunătățire, în special a durabilității, se cunosc sub numele de „microspumanți" sau „antrenori de aer", cei care favorizează lucrabilitatea și reduc segregarea se numesc „plastifianți". Produsele cuprinse în ambele grupe îmbunătățesc și impermeabilitatea betonului. Există însă o serie întreagă de substanțe care posedă într-o măsură importantă însușirea de a mări rezistența betoanelor la atacul apei; acelea le vom numi „agenți de protecție contra apei". In fine se cunosc și aditivi care sînt de un real folos în procesele preparării betonului „produse de protecție superficială în timpul întăririi" aditivi pentru măcinarea clincherului și altele de o importanță mai mică.

In cele ce urmează vom descrie separat fiecare grupă de aditivi, efectul și produsele obținute.

Microspumanții. (Agenții de antrenarea aerului), Aditivii cuprinși în această grupă au căpătat o importanță mai mare în ultimii 15 ani, în urma descoperirii pur întîmplătoare, că bulele de aer de proporții minuscule, îmbunătățesc mult durabilitatea betonului, prin mărirea rezistenței la deteriorări progresive, datorită înghețurilor și desghețurilor succesive.

In construcții hidrotehnice (baraje, ecluze, cheiuri) materialele de construcție sînt permanent supuse atacului apei, variațiilor de temperatură și înghețului. Deosebit de nefavorabile sînt condițiile de exploatare a materialului în zona nivelului variabil al apei. Betoanele destinate pentru exploatarea în asemenea condiții trebuie să posede, în afară de rezistența mare la îngheț și desgheț, o rezistență deosebită la atacurile apelor agresive conținînd săruri.

Aditivul, prezent într-o proporție foarte mică în amestec de beton, ușurează încorporarea a numeroase bule mici (cu un diametru mediu de 25 — 45 microni) de aer în timpul malaxării betonului. Aceasta se produce probabil prin micșorarea tensiunii superficiale a amestecului de către aditivi. Acțiunea rezultată este aceea a unui stabilizator de spumă sau a unui spumant. Ea pare a fi pur fizică. Bulele de aer formează o serie de cavități mici închise care asigură flexibilitatea și plasticitatea betonului, fără să lase să pătrundă în interor proporții sensibile de apă sau soluție de sare,

care prin îngheţare sau cristalizare va produce deteriorarea betonului [19].

Rezistenţa la îngheţ în general, se consideră ca un indiciu de durabilitate. Ea creşte cu atît mai mult, cu cît calitatea betonului este mai bună. Un beton de calitate, care normal rezistă la 400 cicluri de îngheţ-dezgheţ succesive, poate fi considerat practic ca foarte

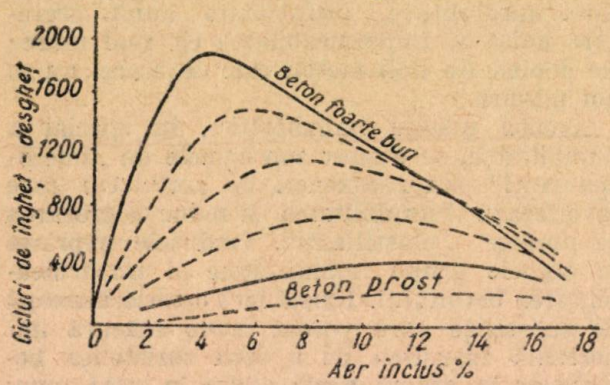


Fig. 1. Influenţa cantităţii de aer antrenat asupra rezistenţei la îngheţ-dezgheţ a betoanelor

rezistent la îngheţ. Totuşi el este susceptibil de ameliorare şi cu 4% aer antrenat, el va rezista la 2 000 cicluri îngheţ-dezgheţ. La betoanele de calitate superioară există un maximum de ameliorare, la cele de calitate inferioară, creşterea rezistenţei este liniară cu proporţia de aer inclus (fig. 1).

Prin folosirea microspumanţilor, lucrabilitatea este influenţată şi ea [20]. Ea creşte cu can-

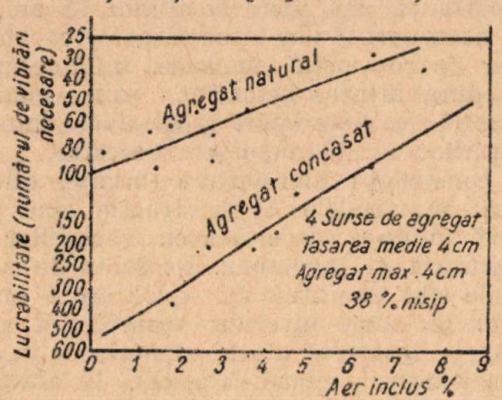


Fig. 2. Influenţa procentului de aer asupra lucrabilităţii

titatea de aer inclus, fără să prezinte un maxim (fig. 2).

Se pare că folosirea microspumaţilor permite reducerea apei de amestecare, [14] îmbunătăţeşte impermeabilitatea [15] şi influenţează favorabil textura betonului, mărindu-i în anumite limite compactibilitatea.

Rezistenţa la compresiune însă, se micşorează proporţional cu creşterea cantităţii de aer. Se recomandă deci ca proporţia de aer în beton să fie cuprinsă între 3 — 6% [21]; [19].

Introducerea de aer însă nu trebuie să se confunde cu prepararea betonului celular. In primul rînd fineţea de dispersie a aburilor şi procentul de aer ca şi procedeele de introducere sînt diferite. Betoanele rezultate datorită structurii lor speciale, diferă şi prin însuşirile lor tehnice.

Aditivii folosiţi în scopul antrenării aerului, fie că sînt agenţi de suprafaţă, fie că prin reacţia cu alcalii din ciment formează agenţi activi de suprafaţă.

Produsele folosite în scopul antrenării aerului pot fi: răşini vegetale (răşina abietică) vinsol, colofoniu, gudron de lemn; produse sintetice de tipul acizilor alchil-naftalin-sulfonici, deşeuri de la rafinarea petrolului, acizi graşi — stearic, oleic, acizi naftenici, tananţi etc. Aceste produse pot fi solubile sau insolubile în apă. Modul de utilizare depinde de proprietăţile lor.

In U.R.S.S. se foloseşte mult „răşina abietică saponificată". Răşina abietică se obţine din răşini de brad, culese de pe trunchiul copacului. Prin tratare cu dizolvanţi se extrag separat acizii $C_{22}H_{30}O_2$ (colofoniu) şi apoi acizii oxidaţi $C_{20}H_{30}O_4$ şi $C_{20}H_{30}O_6$ (răşină abietică).

Răşina abietică saponificată rezultă din neutralizarea răşinei abietice cu hidroxid de sodiu. Ea se prepară direct pe şantier.

Răşina abietică produce creşterea conţinutului de aer în betoane şi mortare proaspete. S-a stabilit că la o proporţie de 0,05 — 0,1% din greutatea cimentului, conţinutul de aer creşte cu 2 — 4%. Aditivul produce o creştere importantă a rezistenţei betonului la îngheţ-dezgheţ şi la atacul apelor agresive; el îmbunătăţeşte mobilitatea betonului şi permite o reducere a consumului de ciment cu 10 — 15% precum şi necesarul de apă [12, 22 — 27].

Al doilea produs foarte folosit în U.R.S.S. este „microspumantul TNIPS". Acest produs se prepară prin neutralizarea acizilor graşi din gudronul de lemn, cu o soluţie apoasă de hidroxid de sodiu de 15%. Produsul se livrează gata preparat sau poate fi preparat pe şantier. El se adaogă emulsionat cu apă fierbinte în amestecător, sub forma unei soluţii de 5 — 7%. Consumul mediu al unei soluţii apoase standard pe m^3 beton sau mortar este de circa 4 litri [12] sau 1,1 kg/m^3 beton [28]. (In literatură nu se găsesc indicaţii relativ la proporţia acestui microspumant faţă de ciment).

S-a constatat că efectul microspumantului TNIPS este asemănător cu cel al răşinei abietice şi anume: rezistenţa la îngheţ-dezgheţ creşte, necesarul de apă se reduce, lucrabilitatea creşte şi ea, iar rezistenţele mecanice la unele sorturi de betoane cresc şi la altele se micşorează [18].

In această grupă trebuie să menţionăm şi microspumantul BS obţinut prin tratarea cu hidroxizi alcalini a produşilor de natură

vegetală—fîn, acele coniferelor, etc sau a deşeurilor de la fabricaţia pielii, cleiului etc. [12]. El posedă într-o proporţie mai slabă însuşirile celor două produse descrise şi se foloseşte în acelaşi scop.

In alte ţări, produsele cele mai folosite se cunosc sub numele de „răşină Vinsol" şi „Darex".

Răşina Vinsol este denumirea comercială a răşinii naturale rezultată din reziduul de la distilarea colofoniului prin extragerea cu hidrocarburi din petrol [29].

Răşina Vinsol se foloseşte ca atare sau parţial neutralizată şi atunci produsul se numeşte „răşina Vinsol neutralizată". Acest produs se foloseşte în proporţie de 0,02 — 0,03% din greutatea cimentului.

Adăugat la ciment în timpul măcinării clincherului, el produce o antrenare de aer de 16% în mortar şi 4 — 6% în beton optimum pentru durabilitate [30]. Acţiunea Vinsolului este bine verificată [31], lucrabilitatea şi plasticitatea cimentului, de asemenea, sînt îmbunătăţite [32]. Segregarea este mică, betonul obţinut este mai puţin permeabil la apă şi mai rezistent la îngheţ-desgheţ [33], rezistenţele mecanice însă sînt uşor scăzute [33].

„Darexul AEA" este o sare complexă, solubilă în apă; se obţine prin acţiunea unei hidrocarburi sulfonate asupra unei bioxi-alchilamine [29], [34—36]. Acest produs este un agent clasic de antrenare a aerului şi prezintă toate avantajele acestora. Se menţionează că rezistenţele mecanice sînt ameliorate prin eliminarea nisipului fin şi reducerea proporţiei de apă la aplicaţia DAREXULUI în construcţie de baraje [37].

Printre produsele folosite pentru îmbunătăţirea durabilităţii prin ameliorarea rezistenţei la îngheţ-desgheţ, trebuie să menţionăm produsele elveţiene „Plastocrete" [38] şi „Frioplast" [39] care corespund tuturor condiţiilor impuse agenţilor de antrenare a aerului, avînd în plus un efect favorabil asupra rezistenţei la compresiune şi încovoiere.

In ţările nordice se foloseşte ca agent de antrenare a aerului ulei de tal [35]. Uleiul de tal este o răşină lichidă deşeu de la fabricarea celulozei. El se adaogă după neutralizarea cu hidroxid de sodiu în apa de amestecare, la beton. Cantitatea de ulei de tal este circa 0,01 — 0,1% din greutatea cimentului pînă la 0,05 şi chiar 0 01%. El îmbunătăţeşte rezistenţa betonului la îngheţ-desgheţ, plasticitatea, lucrabilitatea şi permeabilitatea la apă. De asemenea, el măreşte productivitatea morilor la măcinarea clincherului [40].

Plastifianţi. Aditivii cunoscuţi sub numele de plastifianţi se adaogă la ciment, mortar şi betoane, în scopul plastifierii materialelor de mai sus, pentru a permite micşorarea consumului de energie sau pentru reducerea proporţiei apei de amestecare, fără să micşoreze lucrabilitatea. Aceasta permite micşorarea contracţiei şi mărirea rezistenţei sau micşorarea consumului de ciment, menţinînd calitatea prevăzută.

Ipoteza mecanismului de acţiune a plastifianţilor a fost propusă de Acad. P. A. Rebinder [3] care a arătat că substanţele active de suprafaţă sînt excelenţi agenţi de lucrabilitate şi plastifiere. Ele formează pe suprafaţa particulelor de ciment, filme de absorbţie de natură coloidală, care produc stabilizarea particulelor de ciment, eliminînd forţele de coeziune între acestea şi asigură udarea particulelor cu apă, ceea ce stă la baza acţiunii de plastifiere a acestor compuşi. S-a constatat că prin adăogarea agenţilor activi de suprafaţă, se produce o dispersie aproape compl tă a particulelor de ciment. Se măreşte lucrabilitatea betonului rezultat şi datorită reducerii proporţiei de apă se obţin betoanele cu rezistenţe mecanice mai mari. Astfel folosirea agenţilor activi de suprafaţă deschide o cale nouă care permite să dirijeze structura pietrei de ciment şi a betonului şi să asigure creşterea rezistenţelor mecanice, ceea ce este foarte important în special în cazul betonului hidrotehnic.

Drept plastifianţi se menţionează acizii naftenici [18], [41], grăsimi vegetale şi animale [18], alcooli graşi sulfonaţi [30], produşi de condensare a acidului naftalin-sulfonic [42], derivaţi ai ligninei şi altele. Dintre aceştia, cei mai utilizaţi sînt următorii:

Derivaţi ai ligninei — lignosulfonatul de calciu — deşeu de la fabricarea celulozei prin procedeul cu sulfit, descoperit ca agent de plastifiere şi dispersie pentru cimentul portland [5, 13, 14, 16, 18, 43] se folosesc de mulţi ani în industria cimentului şi betonului unde îmbunătăţesc lucrabilitatea amestecurilor cu apă, permit reducerea raportului A/C şi măresc rezistenţele mecanice, rezistenţa la îngheţ-desgheţ, săruri, precum şi îmbunătăţirea şi impermeabilitatea betonului. [5, 13, 15, 16, 43].

Lignosulfonatul de calciu este un produs tehnic şi conţine multe impurităţi. Puritatea lui este un factor foarte important [43]. Compoziţia aproape ideală se obţine în procesul de fermentaţie pentru producerea alcoolului din leşia sulfitică în care compuşii lignosulfonaţi se separă într-o formă purificată.

In U.R.S.S. se folosesc pe scară foarte mare produsele obţinute prin prelucrarea leşiei sulfitice sub denumirea de „concentrate SSB" şi „termopolimeri".

Concentratele SSB se compun în principal din săruri de calciu a acizilor lignosulfonici de diferite grade de sulfonare şi de polimerizare, o proporţie mică de produse rezultate de la descompunerea hemicelulozei şi a celulozei, răşini emulsionate, substanţe anorganice ca sulfat de calciu etc. [18].

Termopolimerul se deosebeşte de concentraţia SSB prin faptul că în procesul său de fabricaţie substanţele reducătoare componente le leşiei sulfitice, sînt distruse şi are loc şi polimerizarea compuşilor lignosulfonici.

Atît concentratele SSB, cît şi termopolimerul sînt aditivi specifici pentru reducerea necesarului de apă. Adăogate în proporţie de 0,1 — 0,5%, produc o reducere de apă de 10 — 15%. De asemenea, se poate micşora consumul de ciment cu 8 — 10% fără să se producă o scădere a rezistenţelor mecanice [12, 14, 16]. Ei au şi o acţiune de hidrofobizare a betonului mărind rezistenţa la pătrunderea apei în beton. S-a constatat şi un efect favorabil asupra rezistenţ i la îngheţ-desgheţ. Concentratele SSB şi pe urmă termopolimerul se folosesc şi în scopul ameliorării segregării de apă [14]. Incorporaţi în ciment împiedecă, la depozitare, aglomerarea provocată de umiditate şi bioxidul de carbon din aer.

Un alt produs mult întrebuinţat este „Plastimentul" a cărui componenţă este lignosulfonatul de calciu [38]. In compoziţia acestui produs intră fier şi clorură de calciu [44]. El ameliorează lucrabilitatea betonului, împiedică segregarea şi permite reducerea cantităţii de apă de amestecare. In funcţie de natura cimentului folosit se produce o creştere de rezistenţă mecanică de la 5 — 20% [45].

In S.U.A. un produs folosit drept agent de dispersie se cunoaşte sub numele de „TDA". In compoziţia acestui produs intră sărurile de calciu ale acizilor lignosulfonici şi sarea unei oxi-alchil-amine. Prin utilizarea TDA-ului se obţine ciment cu lucrabilitate excepţională, cu tendinţă scăzută de segrega e şi cu rezistenţă mai ridicată la îngheţ-desgheţ [46]. Proporţia în care se foloseşte acest produs este 0,05% din greutatea cimentului.

Agenţi de protecţie contra apei. După cum se ştie, sub influenţa acţiunii fizico-chimice a apei, betonul se distruge. Apa pătrunde în beton şi circulă prin numeroasele canale mici sau mari care unesc suprafeţele exterioare sau interioare ale betonului, datorită fie presiunii exterioare, fie acţiunii forţelor capilare.

Factorul foarte important pentru a împiedica pătrunderea apei în beton într-o proporţie mai mare, este compactitatea betonului. Ea poate fi mărită prin alegerea justă a compoziţiei betonului precum şi prin micşorarea raportului A/C. Aceasta din urmă se obţine prin diferitele metode mecanice şi prin introducerea în amestecuri de beton a unor aditivi speciali, care să permită reducerea proporţiei de apă. Aceştia sînt plastifianţii mai sus descrişi.

De asemenea, microspumanţii s-au dovedit a fi foarte eficaci pentru micşorarea pătrunderii apei prin absorbţie sau prin capilaritate. Acestea produc bule foarte mici de aer care umplînd porii betonului formează o piedică sau o barieră pentru trecerea apei. Aceşti aditivi au fost trataţi la locul respectiv.

In multe cazuri însă, se recurge la aditivi specifici pentru micşorarea absorbţiei sau a ascensiunii capilare a apei. Unii dintre aceştia împiedică şi pătrunderea apei prin presiunea exterioară în acelaşi timp cu ascensiunea capilară. Altele, fiind hidrofobe, micşorează forţele capilare, însă din cauza spumei probabil, măresc permeabilitatea la apă sub presiune [47]. Se cunosc o serie de produse folosite în scopul apărării betonului contra acţiunii dăunătoare a apei. Compoziţia precum şi natura lor sînt foarte variate. Aditivii de natură organică cuprind : săpunuri [1, 15], esteri (stearatul de butil) [1], [47], uleiuri minerale [47], uleiuri vegetale [33], acizi alifatici superiori, sărurile lor şi combinaţiile acestora cu săruri de bariu şi calciu, cu silicaţi de magneziu, naftalina cu silice, derivaţi din petrol cu argilă, ceruri cu derivaţi ai celulozei din soluţia cuproamoniacală, gudron de cărbune cu benzen, derivaţi organici ai azotului cu silicaţi de sodiu [1].

Săpunurile solubile în apă nu sînt hidrofobe, adăogate în amestec de beton, însă pot să devină prin reacţie cu var hidratat care se produce în timpul hidratării cimentului, pentru a forma săpunuri de calciu insolubile în apă cu acţiune hidrofobă.

Se găsesc indicaţii pentru folosirea sărurilor de sodiu a acizilor naftenici. Se pare că efectul lor asupra cimentului a fost favorabil [18, 48, 49].

De obicei, se folosesc săruri de calciu, amoniu şi aluminiu a acizilor stearic sau oleic [1]. Proporţia în care se adaogă în beton nu depăşeşte 0,2% din greutatea cimentului. Adăogat într-o proporţie mai mare se produce spumă şi ca urmare a spumei, o creştere a porozităţii şi rezistenţa scade. Săpunurile de calciu fiind hidrofobe, micşorează ascensiunea apei prin capilarele betonului.

Stearatul de butil ca şi săpunurile de calciu, au un efect de hidrofobizare a betonului. Contrar săpunu ilor el nu spumează cu concomitenta micşorare a densităţii betonului. De aceea el poate fi folosit în proporţie mai mare decît săpunurile. El se adaogă în beton sub formă de emulsii, pentru a realiza o repartizare cît mai uniformă. Utilizat în proporţie de 1%, efectul lui asupra rezistenţei betonului este neglijabil.

Uleiurile minerale sînt aditivi foarte eficace pentru hidrofobizarea betonului şi pentru a reduce permeabilitatea lui. Uleiurile folosite trebuie să fie alese cu grijă. Ele trebuie să fie lichide şi să nu conţină uleiuri vegetale sau animale, care prin saponificare pot să afecteze în sens negativ rezistenţa betonului. Ele nu trebuie să conţină substanţe care să emulsioneze cu alcalii din ciment şi să nu degradeze betonul.

Se folosesc în proporţie de 5% din greutatea cimentului [47].

Pentru etanşarea betonului s-a folosit şi bitumul întins pe suprafaţa lui. Bitumul obturează porii betonului, fără să intre în reacţie cu componentele acestuia. Acest produs însă a fost abandonat, deoarece apa sub presiune îl detaşează de beton şi străbate betonul fără nici un obstacol, [15].

Aditivi pentru protecţia superficială în timpul întăririi. Agenţi de protecţie superficială în timpul întăririi sînt aditivi de protecţia betonului contra evaporării prea repede a apei de amestecare. Este vorba de betoane cu suprafaţă întinsă expusă la acţiunea puternică a razelor solare şi la vînt (drumuri).

Aceşti aditivi sînt deobicei emulsii de răşini sintetice care se pulverizează peste betonul turnat. Se formează un film subţire peste întreaga suprafaţă a betonului, care împiedică evaporarea prea rapidă a apei din beton. Datorită prezenţei de alcalii în beton, emulsia de răşină se sparge. Răşina se depune atunci pe suprafaţa betonului formînd o peliculă subţire.

Efectul principal al acestor aditivi este micşorarea tendinţei de formare a fisurilor prin contracţii [17]. Acest fenomen se observă în special la lucrări cu suprafeţe mari ca în cazul drumurilor.

Dintre produsele folosite în acest scop menţionăm : poliacetatul de vinil [50], metacrilatul şi altele.

Emulsia de poliacetat de vinil îmbunătăţeşte mult şi rezistenţele mecanice ale betonului, precum şi adeziunea sa la oţel [50]. S-a constatat că mortarele tratate cu emulsie neionică de poliacetat de vinil au fost mult mai lucrabile şi mai mobile decît mortarele obişnuite, proporţia de apă-ciment fiind aceeaşi.

Se pare, că se poate folosi şi un strat protector obţinut prin întinderea unei emulsii de asfalt. In Shangai a fost folosit acest procedeu cu succes betonul fiind turnat la 65° nu s-a observat nici un fel de fisurare datorită contracţiei sau a unei alte cauze [51].

Aditivi pentru intensificarea măcinării. Afară de aditivii trataţi în cele de mai sus, sînt şi alţii de o întrebuinţare minoră, între aceştia merită să menţionăm aditivii care ajută măcinarea clincherului. Ei măresc productivitatea morilor de ciment cu 4—15% [50], precum şi fineţea măcinării.

Dintre substanţele care influenţează favorabil procesele de măcinare a clincherului, se menţionează microspumanţii, plastifianţii, poliglicolii [52], salicilaţi sau acid benzoic substituit [53], [54], alcooli graşi sulfonaţi [55], acizi naftenici [56], oxi-alchil-amină [57] şi altele. Aceste substanţe împiedică în plus aglomerarea cimentului şi permit depozitarea sa pe perioade foarte lungi.

★

Din scurta expunere de mai sus rezultă că, prin adăugarea de cantităţi minime de substanţe organice la betoane, se pot realiza îmbunătăţiri remarcabile ale unor proprietăţi esenţiale ale acestora.

Important de reţinut este însă faptul că utilizarea aditivilor pentru betoane nu poate constitui în niciun caz un corectiv pentru alegerea incorectă a materialelor şi a amestecului, pentru operarea incorectă sau întărirea nepotrivită a betonului. Mai curînd, ea trebuie să fie privită ca un mijloc pentru a corecta într-o măsură mai mare sau mai mică deficienţele întîmplătoare. In niciun caz nu se poate aştepta de la aditivi compensarea deficienţelor fundamentale, de exemplu : a celor datorită fisurilor sau golurilor mari în beton, cu toate că folosirea aditivilor minimalizează probabilitatea formării lor.

In concluzie se poate spune că utilizarea aditivilor organici deschide perspective noi în domeniul construcţiilor, prin avantajiile mari pe care le oferă, ca de exemplu : ieftinirea preţului de cost prin scăderea cantităţii de ciment, calităţi superioare, lucrabilitate uşoară etc.

In ţara noastră pînă în prezent nu se întrebuinţează aditivi organici. In sectorul de chimie organică din Bucureşti, a academiei R.P.R. sub conducerea tov. Acad. Prof. C. D. Neniţescu, s-a luat în studiu o serie întreagă de aditivi.

S-au preparat pînă acum următoarele produse :

— Grupa microspumanţilor. — Acestea sînt : C_1 şi C_1S pe bază de colofoniu oxidat : UT şi UTS sînt răşini lichide din deşeuri de la fabricaţia celulozei ; POS a cărui componenţi principali sînt alcooli graşi sulfonaţi şi în sfîrşit N_1 şi NST sînt sărurile oxi-alchil-aminelor cu hidrocarburi sulfonate.

— Grupa plastifianţilor cuprinde produsele L_1 şi L_2 pe baza lignosulfonatului de calciu obţinut prin tratarea specială a leşiilor sulfitice, deşeuri de la fabricaţia celulozei.

De asemenea, s-a preparat o serie de produse cu acţiune mixtă, microspumanţi şi plastifianţi în acelaşi timp : LNST, LTN şi H.

— Din categoria agenţilor pentru protecţia contra apei s-au preparat următoarele produse : SCA care este o sare a unui acid alifatic superior ; SBU o emulsie dintr-un ester al unui acid alifatic superior cu un emulgator neionic şi în fine MPOS, avînd drept componenţi principali un ulei mineral cu alcooli graşi sulfonaţi.

Produsele acestea sînt experimentate în ceea ce priveşte acţiunea lor asupra betoanelor, în Laboratorul Central al Institutului de Cercetări Ştiinţifice pentru Construcţii al Ministerului de Construcţii şi în Institutul de Studii şi Proiectări Energetice. Rezultatele acestor încercări practice, foarte promiţătoare pînă în prezent,

vor fi comunicate la timpul potrivit, în revistele de specialitate.

Bibliografie:

[1] *Jackson F. H.*: J.A.C.I., *22*, 25, 1950.
[2] *Abrams D. A.*: Am. Soc. Testing Materials Proc, *29*, partea II, 617, 1929.
[3] *Rebinder P. A.* și colab: Izv. A. N. U.R.S.S., OTN, nr. 4, 1937.
[4] *****: Proc. Am. Soc. Civil Engrs, partea II, 1940.
[5] *Ersberger F. N., France W. G.*: Ind. and. Eng. Chem., *37*, 595, 1945.
[6] *Butt In. M.* și *Bercovici T. M.*: DAN U.R.S.S., *60* nr. 9, 1551, 1948; ibid. *66*, nr. 3, 443, 1949.
[7] *Budnikov P.P.*: JPH, *20*, 11, 1947.
[8] *Juravlev F. T., Gordon M. M.*: Temenr, nr. 5, 31, 1947; C. A. *43*, 1546, 1949.
[9] *Meng. V.*: Betonsteinztg, 411, 187, 1948.
[10] *Duriez M.*: Travaux, 291, 1950.
[11] *Duriez M.*: Révue Générale des routes, Aprilie 1950.
[12] *Soroker V. I.*: Plastifianți pentru mortare și betoane în construcții din industria carboniferă, Ugletehizdat, 1951.
[13] *Scram'aev V. G., Popov N. A., Gherlivanov N. A., Mudrov, G. G.*: Materiale de construcții, Gos. izd-vo Stroit. literat., 1952.
[14]. *Trinker B. D.*: Aplicația cimentului plastifiat și plastifianților de beton, Gos izd-vo Stroit. lit., 1952.
[15] *Hutter A.*: Bauplanung u. Bautechnik, *6*, 513, 554, 1952.
[16] *Sestoperov S. V., Ivanov F. M., Zascepin A. N., Liubimova T. In.*: Beton de ciment cu plastifianți, Dorizdat, 1952.
[17] *Duriez M.*: AITBTB, *66*, 579, 1953.
[18] *Butt In. M.* și *Bercovici T. M.*: Lianți cu agenți activi de suprafață, Promstroiizdat, 1953.
[19] *Jackson F. H.*: ACI Proc., *47*, 26, 1950.
[20] *Tcherepenikof B.*: Ann. des Ponts et Chaussées, Mai, Iunie, 1953.
[21] *Baroin J.*: ASTBTB, 565, 1952.
[22] *Stolnikov V. V.*: DAN, U.R.S.S., *72*, nr. 2, 33, 1950.
[23] *Juraviev U. F.* și *Tihonov V. A.*: JPH, *25*, 1256, 1952.
[24] *Tihonov V. A.*: Gidrotehn stivă, nr. 11, 14, 1953; nr. 7, 19, 953.
[25] *Butt In. M.* și *Bercovici T. M.*: DAN *77*, 543, 1953.
[26] *Arieli S. I.*: Bull. stroit. tehn., nr. 14, 1946.
[27] *Butt In. M.*, și *Bercovici T. M.*: Tement, nr. 6, 1952.
[28] *Ghersbery* și *Soroker*: Fabrici de prefabricate din beton, 1951.
[29] ** * **: ASTM, partea III, 5, 825, 1949.
[30] *Robinson D. O.*; Eng. Contract Record *60*, 56. 98, 100
[31] *Barbee J.F*; Concrete, 52. 103, 1944; 1947; C. A., *39*, 5065, 1945.
[32] ** * **: Bv. am. 2225, 149 2225, 150; C. I., 252 1952.
[33] *Miron G., Swayze*: Civil Eng., *16*, 301, 1946; C. A., 41, 261, 947.
[34] *Rio-Arturo*: Il cemento, *45*, 50, 1947.
[35] *Walz K.*: Tonindustrie Ztg., *75*, 8, 1951.
[36] ** * **: Bv. am. 252586, C. I., 1550, 1937.
[37] ** * **: SBZ., 68, 81, 1950.
[38] ** * **: SBZ., 127, 253, 1946.
[39] ** * **: SBZ., 67, 634, 1949.
[40] *Butt In. M.* și *Bercovici T. M.*,: DAN, U.R.S.S., 60, 1951, 1949.
[41] *Schwartz A. M.* și *Perry J. W.*
[42] *Scripture E. W.*: Paper Trade J., 129, 17, 337, 1949.
[43] *Dominico M., Eneghini*: Alti inst. venato sci, Classe sci, mat. et nat., *108*, 113, 1950.
[44] *Liebs W.*: Bautechnik, *26*, 315, 1949.
[45] *Kennedy H.L*: Ind. Eng. Chem., *28*, 963, 1936.
[46] *Forster B. E.*: ACI, Proc., *47*, 32, 1950.
[47] *Higherovici M. I*: Cimentul hidrofob, Trudi, nr. 11, Tement, ed. 3, 1950.
[48] *Higherovici M. I.*: Cimentul hidrofob și aplicația lui la construcție, Promstroiizdat, 1951.
[49] *Geist J. M., Amagna S. V.* și *Meller B. P.*: Ind. Eng. Chem. *45*, 759, 1953.
[50] *L'hermite R.* și *J. J. Grien*: AITBTP, 505, 1953.
[51] ** * **: Bv. brit. 565510, C. A., *39*, 5431, 1945.
[52] ** * **: Bv. brit., 557721; C. A., 39, 3412, 1945.
[53] ** * **: Bv. can. 421285; C. A., 38, 5056, 1944.
[54] ** * **: Bv. can. 421286, C. A., *38*, 5056, 1944.
[55] ** * **: Bv. am. 2512067; C. A., *44*, 86,14, 1950.
[56] ** * **: Bv. am. 2383891; C. A., *39*, 5432, 1945.

★

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРИСАДКИ ДЛЯ БЕТОНОВ

Р е з ю м е

Применение органических присадок открывает широкие перепективы в области строительства, благодаря своим значительным преимуществам, а именно: снижение себестоимости путем уменьшения количества цемента, высокое качество, легкая обрабатываемость и пр. Сектор органической химии Румынской Академии наук проводит исследование ряда присадок. Изучается их влияние на бетон. Результаты практических испытаний в этой области будут своевременно опубликованы.

★

ORGANISCHE ZUSÄTZE FÜR BETONE

Die Benützung organischer Zusätze eröffnet neue Aussichten im Gebiete der Bauten, infolge ihrer grossen dargebotenen Vorteile, wie z. B. Ermässigung der Kostenpreise durch quantitative Verminderung des Zementes, höhere Eigenschaften, leichtere Handhabe u.s.w.

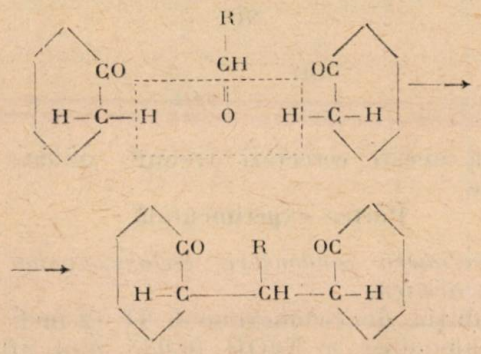
Die Abteilung für organische Chemie der Akademie der Rumänischen Volksrepublik hat eine beträchtliche Anzahl von Zusätzen einer Prüfung unterzogen, welche hinsichtlich ihrer wirkungen auf Beton eingehend untersucht worden sind; die Ergebnisse dieser praktischen Wntersuchungen werden demnächst bekannt gegeben.

CONDENSAREA ALDEHIDEI ACETICE CU CICLOHEXANONA

Asistent N. BĂRBULESCU

In domeniul condensării ciclohexanonei cu aldehidele alifatice se cunosc atît condensări de tip aldolic în care intervin 1 mol de ciclohexanonă şi 1,2,3 sau 4 moli de aldehidă, formînd mono-di-tri-şi tetracetoli [1, 2, 3], sau formînd cetone α, β nesaturate, prin condensare crotonică [4].

In laboratoarele de chimie organică a Universităţii de Stat Cernîşevski din Saratov, M. N. Tilicenco şi col. [5] au arătat că la condensarea ciclohexanonei şi a altor cetone α metilenice cu formaldehida şi cu homologii săi procesul de condensare în mediu alcalin poate fi îndreptat în direcţia formării 1,5 dicetonelor (δ dicetonelor). Acest mod de condensare poate fi schematic formulat :

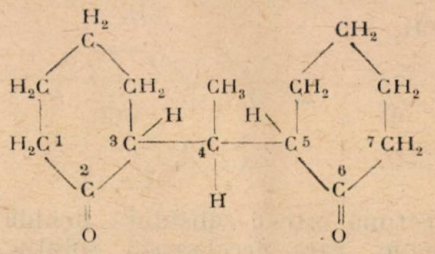


(1)

In 1950 M. N. Tilicenco şi L. V. Kacimova au realizat condensarea ciclohexanonei cu aldehida formică după acest tip, însă nu s-au caracterizat produşii de reacţie din toate punctele de vedere. Ceva mai tîrziu s-au făcut încercări şi cu aldehida acetică [6]. Produsul de reacţie nu a fost suficient caracterizat, de aceea sub conducerea prof. M. N. Tilicenco am repetat această condensare şi am stabilit că în cazul condensării aldehidei acetice (I) cu ciclohexanonă (II) în raporturile cantitative 1 : 2, se obţin în stare pură două substanţe izomere :

1. O substanţă cristalină cu temperatura de topire 159° care corespunde substanţei izolate anterior [6].

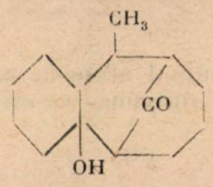
2. O substanţă lichidă cu temperatura de fierbere 166...167°/1mm, αα-etiliden-bis-ciclosthexanonă (III) care corespunde acestei formule nu numai din punct de vedere al constantelor fizice, dar şi din comportarea chimică. S-a constatat prin analiză elementară şi prin determinarea greutăţii moleculare că produsul cristalin este un izomer al substanţei lichide. S-ar putea presupune, că acesta este un stereoizomer al lichidului. Dacă examinăm formula αα-etiliden-bis-ciclohexanonei observăm că avem 2 atomi de carbon asimetrici 3 şi 5 :



III

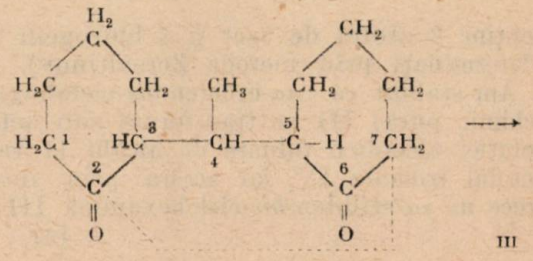
Totuşi în afară de deosebirile substanţiale dintre cele două substanţe în privinţa solubilităţii şi a temperaturii de topire, ele se deosebesc şi în privinţa comportării chimice. In primul rînd, se constată că produsul lichid dă o dioximă, iar produsul cristalin dă o monoximă.

Aceste fapte experimentale contrazic pentru izomerul cristalin formula dicetonică, însă concordă foarte bine cu structura unui cetol triciclic :

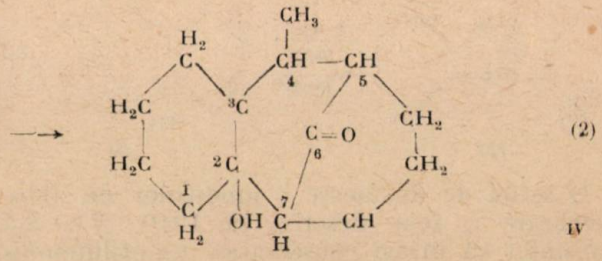


IV

Formarea acestui cetol poate fi uşor explicată ca fiind o condensare cetolică între atomul de carbon 2 şi 7.



III



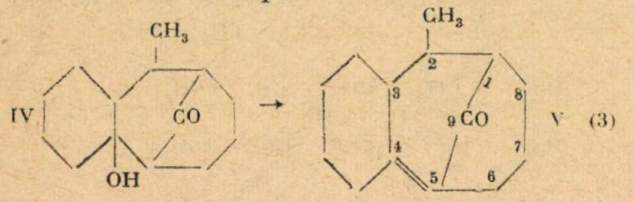
(2)

IV

In domeniul 1,5 dicetonelor se cunosc o serie întreagă de astfel de închideri de ciclu, datorită condensării grupării $>CO$ cu gruparea $>CH_2$. Dacă construim modelul acestei molecule respectînd tetravalenţa atomului de carbon, observăm că poziţiile 2 şi 7 prin rotir

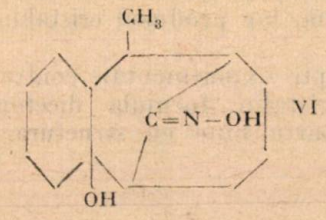
liberă sînt foarte apropiate una de cealaltă, ceea ce dă posibilitatea unei astfel de ciclizări.

O dovadă mai precisă în această privinţă este faptul că am obţinut din acest cetol o cetonă αβ nesaturată 3,4-tetrametilen-2-metil, biciclo-(3,3,1)-nonen-4-onă-9 (V) prin eliminarea unei molecule de apă :

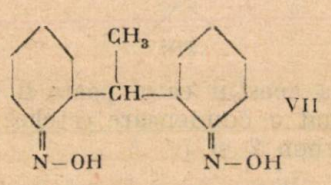


Această cetonă este o substanţă lichidă cu miros terpenic, care decolorează soluţia de brom, substanţă ce nu a fost încă descrisă în literatură.

Această structură se confirmă, de asemenea, prin aceea că monooxima produsului cristalin

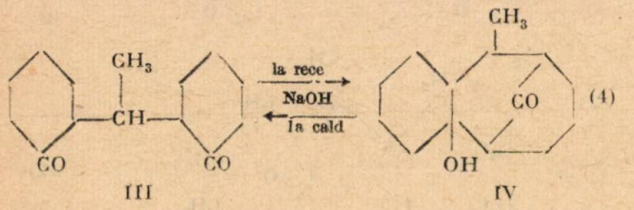


conţine în moleculă 1 atom de azot şi 2 hidrogeni activi, iar dioxima αα-etiliden-bis-ciclohexanonei



conţine 2 atomi de azot şi 2 hidrogeni activi (determinaţi prin metoda Zerevitinov).

Am stabilit că αα-etiliden-*bis*-ciclohexanona (chimic pură) III se transformă sub acţiunea soluţiei alcoolice diluate de alcalii la rece în cetolul triciclic IV, iar acesta prin încălzire trece în αα-etiliden-*bis*-ciclohexanonă III :

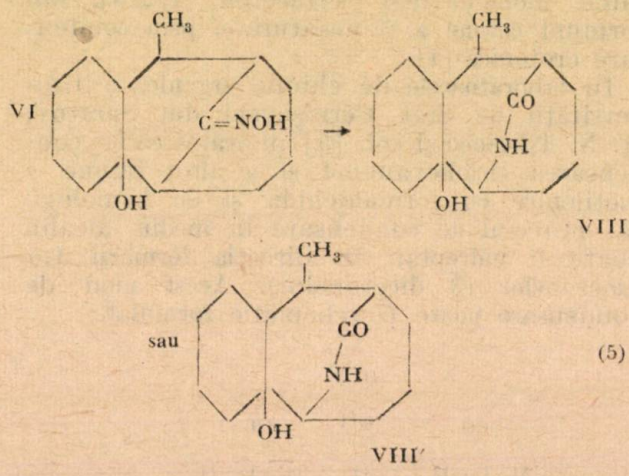


O astfel de desfacere a produşilor de aldocetolizare a fost descrisă în 1940 [7]. S-a constatat că însăşi conservarea αα-etiliden-*bis* ciclohexanonei în vase de sticlă (pe bază alcalină) conduce la o parţială trecere în cetol, pe cînd conservarea în vase de cuarţ nu provoacă nici o modificare.

In acest fel în urma studiului efectuat am stabilit nu numai structura ambelor subtanţe, ci şi trecerea reciprocă a uneia în cealaltă, prin acţiunea agenţilor de condensare alcalini.

O dovadă a structurii αα-etiliden-*bis*-ciclohexanonei a fost dată prin reducerea Clemensen [8] cînd se formează diciclohexiletan nesimetric.

Am realizat, de asemenea, transpoziţia Beckmann a monooximei cetolului triciclic (VI), obţinînd lactama corespunzătoare (VIII), fără însă a desface ciclul lactamic cu obţinerea aminoacidului respectiv.



Insă aceste cercetări trebuie reluate şi precizate.

Partea experimentală

1. *Efectuarea condensării ciclohexanonei cu aldehida acetică.*

La soluţia de ciclohexanonă II (2 moli) în soluţie alcoolică *n* NaOH (0,075 mol) aflată într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator mecanic şi pîlnie de picurare, se adaugă timp de patru ore (la temperatura de 80...90° pe baia de apă) un amestec de aldehidă acetică I (1 mol) şi alcool etilic (amestec 1 : 3 în volume). După adăugarea aldehidei s-a menţinut agitarea timp de 30 de minute. Apoi amestecul s-a neutralizat cu H_2SO_4 *n* sau HCl cînd s-a constatat, că hidroxidul de sodiu nu s-a consumat în reacţia Cannizarro — Tiscenko.

După neutralizare, amestecul s-a separat în două straturi : un strat inferior uleios de culoare brună şi un strat superior, slab gălbui, soluţie apoasă de alcool.

După cîteva ore stratul inferior s-a transformat într-un terci care s-a putut separa şi filtra la trompă prin adăugarea de eter. Cristalele obţinute, uscate la aer, au temperatura de topire 156...158°. Randament 46 g (23,80% din totalul produsului de condensare). După recristalizare din benzen T. t = 159°.

După îndepărtarea eterului şi a ciclohexanonei nereacţionate s-au obţinut 146,5 grame (76,20% din totalul produşilor de condensare). Randament total al produsului cristalin şi al produsului uleios 86,7%.

Prin distilarea repetată la vid s-a obținut :

Luat pentru distilare	42	g
fr. I T.f. 163...166°/1 mm	9,30	g
fr. II T.f. 166...167°/1mm	15,70	g
fr. III T.f. 168...182°/1 mm	9,10	g
reziduu	5,40	g
pierderi	2,50	g

Fracțiunea cu temperatura de fierbere 166 ... 167°/1 mm este αα-etiliden-*bis*-ciclohexanonă pură :

n_D^{20} — 1,5184 ; d_4^{20} — 1,074
Parahor găsit : σ^{20} = 46,76 *) ergi/cm² ; P = 540,5
MR_D găsit : 62,75
$C_{14}H_{22}O_2$ calculat : P = 542,0 **) ; MR_D — 62,514
0,1174 g subst. : 0,3251 g CO_2 ; 0,1088 g H_2O
0,2486 g subst. : 0,6912 g CO_2 ; 0,2225 g H_2O
0,1120 g subst. : 15,29 g C_6H_6 : Δt — 0,172°
0,0983 g subst. : 16,24 g C_6C_6 : Δt —0,147°
găsit % : C 75,47, 75,78 ; H 10,28, 9,24
M = 232, 216
Calculat % : C 75,67 ; H 9,91 ; M = 222.

Dacă după ce am adăugat toată aldehida nu neutralizăm ci lăsăm să stea în repaos timp de cîteva zile, αα-etiliden-*bis*-ciclohexanona III trece aproape cantitativ în cetolul triciclic IV.

2. *Obținerea oximelor*

a) *Obținerea dioximei* αα-etiliden-bis-ciclohexanonei VII s-a efectuat prin acțiunea hidroxilaminei după două metode [9 și 10] cînd se obține aceeași substanță cu temp. de topire după recristalizare 163...167° sub forma de cristale aciculare foarte fine :

0,0991 g subst. : 9,8 cm³ N_2 (25°, 767 mm)
0,1295 g subst. : 13,4 cm³ N_2 (26°, 766 mm)
0,0451 g subst. : 8,5 cm³ CH_4 (10°, 758 mm)
găsit % : N 11,07, 11,51 ; —OH 13,67
calculat % : N 11,11 ; —OH 13,49.

b) *Obținerea monooximei* cetolului triciclic VI s-a preparat în aceleași condiții ca în cazul precedent : la 20 cm³ alcool etilic și 2 cm³ apă se adaugă 4 g cetol IV, 4 g clorhidrat de hidroxilamină și 5 g acetat de sodiu. Amestecul se încălzește pe baia de apă timp de 15 minute. După răcire (din soluție se separă cristalele de NaCl) se adaugă 100 cm³ apă. Se separă un ulei incolor. In sistem se adaugă 15 cm³ eter de petrol, care dizolvă produsul de reacție ; apoi pe măsura evaporării eterului de petrol se separă cristale incolore care pot fi filtrate. Cristalele sînt uscate la aer. P.t.=91...95°, randament 4,06 g (95%). După recristalizarea din 18 cm³ amestec acetonă și eter de petrol (1 :3 în volume) se obțin 3,5 g cristale incolore sub formă de prizme. P. t. = 99...102°.

0,1244 g subst. : 7,00 cm³ N_2 (21°, 760 mm)
0,1338 g subst. : 7,1 cm³ N_2 (20°, 769 mm)
0,1180 g subst. : CO_2 0,3040 g ; H_2O 0,0985 g
0,0718 g subst. : 16,6 cm³ CH_4 (22°, 757 mm)
0,0755 g subst. : 17,5 cm³ CH_4 (21°, 758 mm
găsit la % : N 6,40, 6,12 ; C 70,26 ; H 9,27 ; —OH 15,84 ; 15,98
calculat % : N 5,95 ; C 70,88 ; H 9,70 ; —OH 14,34.

Aceste date concordă cu structura IV dată de noi acestui cetol.

3. *Transpoziția Beckmann*

Transpoziția Beckmann sub influența *p*-toluen sulfoclorurei s-a efectuat după metoda descrisă de Knunianț și Fabricinîi [11] pentru β-tetralonoximă. Intr-un balon uscat s-au dizolvat 5 g VI în 9 cm³ piridină anhidră, soluția s-a răcit la —5° și s-a adăugat timp de 20 minute la o soluție de 4,02 g *p*-toluen sulfoclorură în 8 cm³ piridină. Temperatura în decursul adăugării s-a menținut sub temperatura de —1°.

Masa de reacție de culoare roșie s-a lăsat timp de 12 ore la temperatura de 0°, după care încet se adaugă conținutul în 250 cm³ apă răcită la 0°. Soluția s-a colorat în galben tulbure ; prin saturarea cu sulfat de amoniu se separă cristale albe care după uscare au P. t. 175...183°. S-au obținut 4,75 g care prin recristalizare din alcool etilic dau cristale aciculare de lactamă VIII sau VIII'. P.t. 204...209° :

0,1117 g subst. : 6,4 cm³ N_2 (23°, 762 mm)
0,1337 g subst. : 8,0 cm³ N_2 (26°, 762 mm)
găsit % : N 6,47, 6,62
calculat % : N 5,94.

Datele analizei corespund lactamei descrise.

4. *Deshidratarea cetolului triciclic.*

In balonul unei instalații de dozat umiditatea se introduc 111 g IV (0,5 moli), 150 cm³ benzen anhidru și 1,5 cm³ H_2SO_4 conc. Se încălzește la fierbere timp de cîteva ore pînă ce nivelul apei din eprubeta gradată rămîne constant și anume 9,5 cm³, ceea ce corespunde întru totul reacției de deshidratare (ecuația 3). Apoi H_2SO_4 a fost neutralizat cu Na_2CO_3, s-a filtrat substanța anorganică și s-a efectuat distilarea benzenului, apoi a cetonei triciclice nesaturate V la vid, cînd se obțin 82,45 g cu p.f. 141,5...142°/2 mm adică 80,78% ; n_D^{20}— 1,528. După o nouă distilare la vid

p.f. 141...141,5/2 mm n_D^{20} — 1,5281 ; d_4^{20} — 1,054
parahor găsit σ^{20}=43,05 *) ergi/cm² ; P = 495,7 MR_D
găsit : 59,59
$C_{14}H_{20}O$ calculat : P = 493,9 **) ; MR_D 59,79.
0,1344 g subst. : 0,4023 g CO_2 ; 0,1221 g H_2O
0,1040 g subst. : 0,3128 g CO_2 ; 0,0926 g H_2O
0,2353 g subst. : 20,74 g C_6H_6 ; Δt—0,294°
0,1583 g subst. : 20,88 g C_6H_6 : Δt—0,196°
găsit % : C 81,63, 82,00 ; H 10,09, 9,90.
M 202,2, 202,7
$C_{14}H_{20}O$ calculat % : C 82,35 ; H 9,80 ; M 204.

Obținerea 2,4 dinitrofenilhidrazonei. La 24 cm³ soluție alcoolică de sulfat de 2,4 dinitrofenilhidrazină ce conține 0,5 g bază liberă se adaugă 0,5 g substanță V. Prin agitare, amestecul separă cristale portocalii care filtrate și recristalizate din alcool — acetonă (1 : 2) se separă sub formă de

*) Tensiunea superficială σ^{20} a fost determinată după metoda lui Rebinder.
**) Parahorul P s-a calculat după datele lui Sugden.

*) Tensiunea superficială σ^{20} a fost determinată după metoda lui Rebinder.
**) Parahorul P s-a calculat după datele lui Sugden.

cristale hexagonale de culoare portocalie, p.t. 120...122°:

0,1240 g subst.: 16,9 cm³ N_2 (24°, 747 mm)
0,1339 g subst.: 17,6 cm³ N_2 (21°, 745 mm)
găsit %: N 14,93, 14.59
calculat %: N 14.85

5. *Experienţe privind trecerea αα etiliden bis ciclohexanonei III în cetol triciclic IV şi invers* (ecuaţia 4)

a) *Trecerea dicetonei III în cetol triciclic IV.* 10 g III se dizolvă în 10 cm³ soluţie alcoolică NaOH 1 *n*. După cîtva timp (2—3 ore) IV se separă sub formă de cristale hexagonale (9,5 g) care după spălare cu eter şi apă au P.t. 158°.

b) *Trecerea cetolului IV în dicetonă III.* 10 g IV se amestecă cu 20 cm³ NaOH *n* şi amestecul se încălzeşte pe baia de apă la fierbere timp de o oră. După neutralizarea cu HCl se separă un ulei care se transformă în terci din care după filtrarea produsului cristalin şi distilarea lichidului se separă 4 g III cu p.f. 166...167°/1 mm n_D^{20} — 1,5185.

Studiul acestor substanţe, precum şi al unor derivaţi, încă continuă; am prezentat această notă deoarece cu toate că am efectuat această lucrare în 1953 [12] nu s-a publicat deoarece doream să fie mai completă. Intre timp a apărut în 1955 în literatură lucrarea lui J. Colonge [13], în care se arată că a realizat condensarea aldehidei formice cu ciclohexanona, obţinînd metilen-*bis*-ciclohexanonă-2. In această lucrare se arată că δ dicetonele biciclice nu se deshidratează trecînd în cetone triciclice (de felul V) nesaturate. Noi am descris în plus şi cetolul triciclic, care este foarte stabil şi cetona triciclică nesaturată, însă nu am stabilit încă poziţia dublei legături. Incercări preliminare în această direcţie s-au făcut prin ozonoliză, însă nu au caracter definitiv.

Lucrarea s-a făcut în laboratoarele Universităţii de Stat N. G. Cernîşevski din Saratov sub conducerea prof. M. N. Tilicenco în anul 1953, ca lucrare de diplomă. Ţin pe această cale să-i aduc vii mulţumiri pentru întreg ajutorul pe care mi l-a dat.

Concluzii.

1. In urma condensării ciclohexanonei cu aldehida acetică, am obţinut în stare pură două substanţe izomere: αα-etiliden-bis-ciclohexanona III şi cetolul triciclic IV.

2. S-a stabilit structura acestor substanţe şi, de asemenea, relaţia de trecere reciprocă a acestor substanţe sub influenţa agenţilor alcalini.

3. S-a realizat transpoziţia Beckmann a monooximei VI cînd se obţine lactama VIII sau VIII'.

4. Prin deshidratarea cetolului triciclic IV s-a obţinut cetona α, β-nesaturată V cu caracter terpenic pe care am caracterizat-o din punct de vedere chimic.

In lucrarea de faţă s-au obţinut şi caracterizat trei substanţe nedescrise încă în literatură:

1) αα-etiliden-bis-ciclohexanona III
2) oxilactama triciclică VIII
3) cetona α, β-nesaturată V

precum şi derivaţii lor funcţionali.

Bibliografie

[1] *Manich* şi *Brose*: Ber. *56* 833 (1923).
[2] *Tollens* şi col: Ann. *165* 316 (1891); *276* 82 (1893); *289* 36, 46 (1896) Ber. *36* 1341 (1903).
[3] *Boll Jean* şi *Jullig Therese*: Mem. s. d'etat *34* 321 (1948).
[4] *Gault H.* şi *Steckel E.*: C. R. *207* 475 (1938).
[5] *Tilicenco M. N., Zikova L. V.*: J. P. H. *25* 64 (1952).
[6] *Tilicenco M. N., Kacimova*: date nepublicate.
[7] *Tilicenco M. N.*: J.O.H. *10* 718 (1940).
[8] *Bărbulescu N., Apostolache Gh.*: Revista Universităţii C. I. Parhon şi a Politehnicii din Bucureşti, nr. 8 1955.
[9] *Torp* şi *Uaitlii*: Pract. rucovodstvo po org. analizu Moscova 1937 pag. 184.
[10] *Robinsohn R.*: Journ. of Chem. Soc. (London) *72* 835 (1939).
[11] *Knuniant I. L.* şi *Fabricinti*: D.A.N. SSSR *68* 575 (1949).
[12] *Bărbulescu N.*: Lucrare de diplomă Univ. de stat N. G. Cernîşevschi susţinută aprilie 1953.
[13] *Colonge Jean*: Bull. Soc. Chim. *2* 250 (1955).

КОНДЕНСАЦИЯ УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА ЦИКЛОГЕКСАНОНОМ

В результате конденсации циклогексанона с уксусным альдегидом получены в индивидуальном виде два изомерные соединения: αα этилиденбисциклогексанон III и трициклический кетол IV.

Установлена химическая структура обоих изомерных продуктов. Показано, что один из них является αα этилиденбисциклогексаноном III а другой трициклически кетолом IV. Установлена взаимная превращаемость соединений III и IV под действием реагентов щелочного характера. Осуществлена впервые бекмановская перегруппировка моноксима трициклического кетола. При дегидратации трициклического кетола получен с хорошим выходом непредельный трициклический кетон, 3, 4 тетраметилен, 2 метил-бицикло (3, 3, 1) нонем-4, оп-9 V, обладающий камфороподобным запахом. В результате проведеной работы получены в индивидуальном виде и охарактеризованы три новые, в литературе еще не описаные; соединения: 1. αα Этиленбисциклогексанон (III). 2. Трициклический оксилактам (IV). 3. Непредельный трициклический кетон (V).

ÜBER EINE NEUE KONDENSIERUNG DES CYCLOHEXANONS MIT DEM ACETALDEHYD

Nach der Cyclohexanonkondensierung mit Acetalaldehyd erhält man zwei chemisch reine Izomere; αα Aethylidenbiscyclohexanon III und das Cetol IV 3,4-tetramethylen-2-methyl-4-oxi-bicyclo-(3, 3, 1)-nonan-4-on-9. Wir haben die Struktur dieser Substanzen sowie auch ihre gegenseitige Verwandlungsrelation unter dem Einfluss der Alkalien festgestellt. Das tricyclische Cetol gibt eine Oxime, welche durch die Beckmannische Umstellung zu einem Oxilaktam führt. Durch Entwässerung wird das tricyclische Cetol IV zu einem ungesätigten α, β-Ceton V, 3, 4,-tetramethylen-2-methyl-bicyclo-(3, 3, 1) nonen-4-on-9-eine Substanz mit terpenischen Charakter welche in chemischer Hinsicht von uns gekennzeichnet wurde. In diesem Artikel wurden zum ersten mal derartige tricyclische Systeme beschrieben. Es muss aber noch die Lage der doppelten Verbindung bewiesen werden, die wir konventionel in die α, β Gruppe gegenüber der Carbonilgruppe als gehörig betrachten.

cristale hexagonale de culoare portocalie, p.t. 120...122°:

0,1240 g subst.: 16,9 cm³ N_2 (24°, 747 mm)
0,1339 g subst.: 17,6 cm³ N_2 (21°, 745 mm)
găsit %: N 14,93, 14.59
calculat %: N 14.85

5. *Experienţe privind trecerea αα etiliden bis ciclohexanonei III în cetol triciclic IV şi invers* (ecuaţia 4)

a) *Trecerea dicetonei III în cetol triciclic IV.* 10 g III se dizolvă în 10 cm³ soluţie alcoolică NaOH 1 *n*. După cîtva timp (2—3 ore) IV se separă sub formă de cristale hexagonale (9,5 g) care după spălare cu eter şi apă au P.t. 158°.

b) *Trecerea cetolului IV în dicetonă III.* 10 g IV se amestecă cu 20 cm³ NaOH *n* şi amestecul se încălzeşte pe baia de apă la fierbere timp de o oră. După neutralizarea cu HCl se separă un ulei care se transformă în terci din care după filtrarea produsului cristalin şi distilarea lichidului se separă 4 g III cu p.f. 166...167°/1 mm n_D^{20} — 1,5185.

Studiul acestor substanţe, precum şi al unor derivaţi, încă continuă; am prezentat această notă deoarece cu toate că am efectuat această lucrare în 1953 [12] nu s-a publicat deoarece doream să fie mai completă. Intre timp a apărut în 1955 în literatură lucrarea lui J. Colonge [13], în care se arată că a realizat condensarea aldehidei formice cu ciclohexanona, obţinînd metilen-*bis*-ciclohexanonă-2. In această lucrare se arată că δ dicetonele biciclice nu se deshidratează trecînd în cetone triciclice (de felul V) nesaturate. Noi am descris în plus şi cetolul triciclic, care este foarte stabil şi cetona triciclică nesaturată, însă nu am stabilit încă poziţia dublei legături. Incercări preliminare în această direcţie s-au făcut prin ozonoliză, însă nu au caracter definitiv.

Lucrarea s-a făcut în laboratoarele Universităţii de Stat N. G. Cernîşevski din Saratov sub conducerea prof. M. N. Tilicenco în anul 1953, ca lucrare de diplomă. Ţin pe această cale să-i aduc vii mulţumiri pentru întreg ajutorul pe care mi l-a dat.

Concluzii.

1. In urma condensării ciclohexanonei cu aldehida acetică, am obţinut în stare pură două substanţe izomere: αα-etiliden-bis-ciclohexanona III şi cetolul triciclic IV.

2. S-a stabilit structura acestor substanţe şi, de asemenea, relaţia de trecere reciprocă a acestor substanţe sub influenţa agenţilor alcalini.

3. S-a realizat transpoziţia Beckmann a monooximei VI cînd se obţine lactama VIII sau VIII'.

4. Prin deshidratarea cetolului triciclic IV s-a obţinut cetona α, β-nesaturată V cu caracter terpenic pe care am caracterizat-o din punct de vedere chimic.

In lucrarea de faţă s-au obţinut şi caracterizat trei substanţe nedescrise încă în literatură:

1) αα-etiliden-bis-ciclohexanona III
2) oxilactama triciclică VIII
3) cetona α, β-nesaturată V

precum şi derivaţii lor funcţionali.

Bibliografie

[1] *Manich* şi *Brose*: Ber. *56* 833 (1923).
[2] *Tollens* şi col: Ann. *165* 316 (1891); *276* 82 (1893); *289* 36, 46 (1896) Ber. *36* 1341 (1903).
[3] *Boll Jean* şi *Jullig Therese*: Mem. s. d'etat *34* 321 (1948).
[4] *Gault H.* şi *Steckel E.*: C. R. *207* 475 (1938).
[5] *Tilicenco M. N., Zikova L. V.*: J. P. H. *25* 64 (1952).
[6] *Tilicenco M. N., Kacimova*: date nepublicate.
[7] *Tilicenco M. N.*: J.O.H. *10* 718 (1940).
[8] *Bărbulescu N., Apostolache Gh.*: Revista Universităţii C. I. Parhon şi a Politehnicii din Bucureşti, nr. 8 1955.
[9] *Torp* şi *Uaitlii*: Pract. rucovodstvo po org. analizu Moscova 1937 pag. 184.
[10] *Robinsohn R.*: Journ. of Chem. Soc. (London) *72* 835 (1939).
[11] *Knuniant I. L.* şi *Fabricinti*: D.A.N. SSSR *68* 575 (1949).
[12] *Bărbulescu N.*: Lucrare de diplomă Univ. de stat N. G. Cernîşevschi susţinută aprilie 1953.
[13] *Colonge Jean*: Bull. Soc. Chim. *2* 250 (1955).

КОНДЕНСАЦИЯ УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА ЦИКЛОГЕКСАНОНОМ

В результате конденсации циклогексанона с уксусным альдегидом получены в индивидуальном виде два изомерные соединения: αα этилиденбисциклогексанон III и трициклический кетол IV.

Установлена химическая структура обоих изомерных продуктов. Показано, что один из них является αα этилиденбисциклогексаноном III а другой трициклически кетолом IV. Установлена взаимная превращаемость соединений III и IV под действием реагентов щелочного характера. Осуществлена впервые бекмановская перегруппировка моноксима трициклического кетола. При дегидратации трициклического кетола получен с хорошим выходом непредельный трициклический кетон, 3, 4 тетраметилен, 2 метил-бицикло (3, 3, 1) нонем-4, оп-9 V, обладающий камфороподобным запахом. В результате проведеной работы получены в индивидуальном виде и охарактеризованы три новые, в литературе еще не описаные; соединения: 1. αα Этиленбисциклогексанон (III). 2. Трициклический оксилактам (IV). 3. Непредельный трициклический кетон (V).

ÜBER EINE NEUE KONDENSIERUNG DES CYCLOHEXANONS MIT DEM ACETALDEHYD

Nach der Cyclohexanonkondensierung mit Acetalaldehyd erhält man zwei chemisch reine Izomere; αα Aethylidenbiscyclohexanon III und das Cetol IV 3,4-tetramethylen-2-methyl-4-oxi-bicyclo-(3, 3, 1)-nonan-4-on-9. Wir haben die Struktur dieser Substanzen sowie auch ihre gegenseitige Verwandlungsrelation unter dem Einfluss der Alkalien festgestellt. Das tricyclische Cetol gibt eine Oxime, welche durch die Beckmannische Umstellung zu einem Oxilaktam führt. Durch Entwässerung wird das tricyclische Cetol IV zu einem ungesätigten α, β-Ceton V, 3, 4,-tetramethylen-2-methyl-bicyclo-(3, 3, 1) nonen-4-on-9-eine Substanz mit terpenischen Charakter welche in chemischer Hinsicht von uns gekennzeichnet wurde. In diesem Artikel wurden zum ersten mal derartige tricyclische Systeme beschrieben. Es muss aber noch die Lage der doppelten Verbindung bewiesen werden, die wir konventionel in die α, β Gruppe gegenüber der Carbonilgruppe als gehörig betrachten.

CÎTEVA CONSIDERAŢII DESPRE INFLUENŢA SOLVENTULUI ASUPRA PARAMETRILOR DIN ECUAŢIA LUI ARRHENIUS

Conf. ST. POPOVICI

Studiul reacţiilor care au loc în soluţie, a dus la concluzia că în unele cazuri prezenţa solventului nu are nici o influenţă asupra desfăşurării procesului chimic, în altele dimpotrivă, acţiunea acestuia devine sensibilă şi se resfrînge asupra vitezei de reacţie sau chiar a mecanismului intim şi prin aceasta asupra drumului urmat şi al produselor finale rezultate, încît pe drept în literatura modernă s-a încetăţenit noţiunea de cataliza solventului sau cataliza mediului [1].

Primele cercetări în acest domeniu au fost efectuate de Berthelot şi Pean de Saint Gilles [2], care au observat că solventul are un rol catalitic în procesul de formare al acetatului de etil din acid acetic şi alcool etilic.

Au urmat apoi cercetările lui Menschutkin [3], care după ce reia studiul procesului de saponificare, se ocupă în mod sistematic de influenţa solventului asupra reacţiei de formare a sărurilor cuaternare de amoniu. Acest cercetător constată că în alcool benzolic, formarea iodurei de tetraetilamoniu conform schemei :

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = [N(C_2H_5)_4]J$$

decurge de 742 ori mai repede decît în hexan.

H. v. Halban [4] în 1913 şi H. G. Grimm [5] în 1931 au confirmat că în reacţia lui Menschutkin, influenţa solventului este foarte importantă.

S-a pus deci din primul moment întrebarea, în ce mod acţionează solventul asupra moleculelor dizolvate şi care este mărimea care caracterizează această influenţă.

Majoritatea cercetătorilor [6] au încercat să stabilească un paralelism între constanta dielectrică respectiv momentul dipol al solventului şi constanta de viteză, dar concluziile la care au ajuns n-au fost satisfăcătoare. Din exemplele de mai jos, se observă că acest criteriu nu poate fi considerat ca general, căci solvenţi ca benzenul, care are o constantă dielectrică redusă $\varepsilon = 2{,}25$ şi un moment dipol nul, exercită în anumite cazuri asupra moleculelor dizolvate o influenţă mai pronunţată decît unele substanţe cu moment dipol apreciabil, cum ar fi eterul etilic sau benzoatul de etil.

Transpoziţia clorhidratului de camfen în clorură de izobornil [6]

Solvent	k_{20}	ε
Nitrometan	0,378	40,4
Acetonitril	0,124	36,4
Nitrobenzen	0,0397	34,0
Benzonitril	0,0396	26,0
Anisol	0,0247	4,35
Brombenzen	0,0184	9,82
Bromură de etil	0,0149	9,70
Clorură de etil	0,0123	5,57
Benzen	0,00396	2,25
Eter de petrol	0,000617	1,80
Eter	foarte mică	4,63

Formarea clorurii de trimetil-meta-nitrotoluilamoniu [7]

$N(CH_3)_3 + ClCH_2C_6H_4NO_2 = [N(CH_3)_3CH_2C_6H_4NO_2]Cl$

Solvent	k	$\mu \cdot 10^{18}$
Hexan	0,000087	—
Eter	0,000160	1,10
Benzen	0,001510	0,00
Acetat de etil	0,0065	1,86
Alcool propilic	0,0072	1,66
Alcool amilic	0,0074	1,66
Alcool etilic	0,0094	1,71
Benzoat de etil	0,00132	1,83
α-bromnaftalină	0,0143	1,58
Cloroform	0,0162	—
Alcool metilic	0,0181	1,66
Alcool benzilic	0,0258	1,68
Acetonă	0,043	2,85
o-nitrotoluen	0,065	3,66
Acetofenonă	0,077	2,85
Nitrobenzen	0,092	3,97
Acetonitril	0,257	4,39
Nitrometan	0,81	3,13

Intr-un studiu recent Jacquemaine [7] admite că acţiunea catalizatorului în mediu omogen constă în angajarea moleculelor care reacţionează în compuşi mai reactivi decît moleculele libere şi că factorii primordiali ai reactivităţii lor sînt polaritatea şi polarizabilitatea, iar cunoaşterea naturii şi formei acestora este absolut necesară pentru înterpretarea corectă a fenomenului de cataliză.

Un alt aspect al acestei probleme este cel prezentat de G. Scheibe [8] şi V. Herold — K. L. Wolf [9], care studiind influenţa solventului asupra moleculelor dizolvate constată că între deplasarea spectrului de absorbţie şi constanta de viteză există un paralelism. Astfel, după cum afirmă Scheibe, în solvenţi care nu conţin grupe HO—, deplasarea centrului de greutate al bandei de absorbţie a iodurii de etil este proporţională cu log k al reacţiei de formare a iodurii de tetraetilamoniu. De asemenea, servindu-se de datele spectrale a calculat variaţia de energie pe care o suferă molecula de iodură de etil, cînd se trece de la un solvent la altul. Astfel a găsit 1 000 calorii pentru cloroform, 6 100 calorii pentru alcool şi 3 400 calorii

pentru acid acetic, cînd se consideră ca solvent de referinţă hexanul, în care spectrul de absorbţie al iodurei de etil este foarte asemănător cu spectrul acestei substanţe în stare gazoasă.

Hinshelwood şi Fairclough [10], bazaţi pe un bogat material documentar, au încercat să stabilească o relaţie între constanta de acţiune şi energie de activare. Ei au constatat că în cazul saponificării benzoatului de etil, dacă se pune pe abcisă energia de activare, iar pe ordonată logaritmul constantei de acţiune, prin punctele obţinute se poate duce o dreaptă a cărei ecuaţie este :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + aA$$

Saponificarea benzoatului de etil [11]

Solvent	A	log α	ln α	$k \cdot 10^3$
400 cm³ H_2O + 600/cm³ dioxan	12,83	7,20	16,58	6,83
400 cm³ H_2O + 600 cm³ acetonă	14,01	7,88	18,14	4,49
400 cm³ H_2O + 600 cm³ amestec de 75% acetonă şi 25% alcool	15 08	8,53	19,64	3,32
400 cm³ H_2O + 600 cm³ amestec de 50% acetonă şi 50% alcool	15,25	8,60	19,80	3,14
400 cm³ H_2O + 600 cm³ alcool 6,5% H_2O + 93,5% alcool	16,07	9,03	20,83	1,99
	19,03	10,55	24,29	0,455

După cum afirmă însuşi Hinshelwood, generalizarea acestei relaţii este încă problematică. Ea nu se poate aplica reacţiei lui Menschutkin,

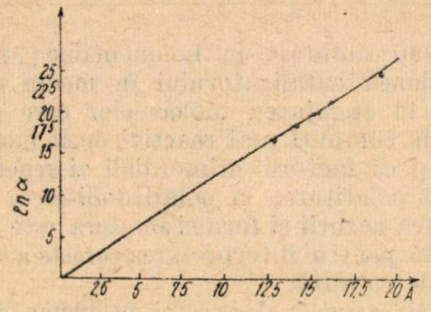


Fig. 1.

care reprezintă un exemplu clasic de influenţă a solventului, căci în acest caz, după cum reiese din datele obţinute de Grimm şi Ruff [12] unei energii de activare îi corespund mai multe valori ale constantei de acţiune şi invers.

Bazaţi pe rezultatele acestor cercetători, ne-am propus să facem un studiu critic şi să explicăm modul în care acţionează solventul asupra parametrilor din ecuaţia lui Arrhenius.

Pornim de la ipoteza, că solventul poate modifica structura moleculei şi fenomenele care au loc la periferia acesteia, precum şi mărimile corespunzătoare : energia de activare şi constanta de acţiune, simultan sau în mod independent una de cealaltă.

Intre constanta de acţiune şi energia de activare poate fi stabilită o relaţie directă numai în acele cazuri, în care are loc o schimbare în structura intimă a moleculelor care reacţionează, iar fenomenele care au loc la periferia acestora rămîn neinfluenţate. Procesul de saponificare al benzoatului de etil, în solvenţii menţionaţi mai sus, după cum arată Hinshelwood, decurge în acest mod.

In reacţia lui Menschutkin fenomenele periferice fiind modificate în mod independent de structura moleculei, dar simultan cu aceasta, reiese că o relaţie simplă între constanta de acţiune şi energia de activare nu poate fi stabilită.

Dacă revenim la procesul de saponificare al benzoatului de etil care din punct de vedere al modului cum decurge sub influenţa solventului reprezintă un caz mai simplu, observăm că prin analogie cu ecuaţia lui Arrhenius :

$$\ln k = \ln \alpha - \frac{A}{RT}$$

între constanta de acţiune şi energia de activare poate exista o relaţie de forma :

$$\ln\alpha = \ln \alpha_0 + aA$$

care este întru totul identică cu ecuaţia empirică stabilită de Hinshelwood şi Fairclough.

Din relaţia care leagă constanta de acţiune de energia de activare deducem că pentru reacţiile care decurg analog cu saponificarea benzoatului de etil, nu sînt posibile decît acele transformări pentru care :

$$\frac{d\ln\alpha}{dA} = a.$$

Constanta a, care exprimă raportul dintre variaţia logaritmului constantei de acţiune şi variaţia energiei de activare, caracterizează deformabilitatea moleculei, adică simetria ei în procesele chimice. Se observă că pe măsură ce electronii care alcătuesc legătura chimică se îndepărtează de starea lor fundamentală, energia de activare scade, dar în acelaşi timp se micşorează şi constanta de acţiune şi deci probabilitatea de contact a moleculelor care reacţionează. Această probabilitate tinde spre o limită care corespunde moleculei ionizate, pentru care energia de activare este nulă.

Pentru reacţia de saponificare a benzoatului de etil, după cum rezultă din grafic se obţin următoarele valori :

$$\ln\alpha_0 = 0{,}065 \text{ sau } \alpha_0 = 1{,}17 \text{ şi } a = 1{,}2845$$

Faptul că ln α scade pe măsură ce se micşorează energia de activare, tinzînd spre o limită

$\ln\alpha_0$, ne permite să deducem, că dacă printr-un mijloc oarecare am reușit să ionizăm molecula, procesul n-ar decurge spontan cum se întîmplă în cazul celor mai multe reacții ionice, ci ar avea loc cu o viteză măsurabilă care depinde de $\ln\alpha_0$. Asemenea reacții ionice sînt cunoscute încă de multă vreme și este suficient să menționăm următoarele procese de oxido-reducere :

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$

$$Fe(CN)_6^{3-} + J^- = Fe(CN)_6^{4-} + 1/2\ J_2$$

Dacă revenim la ecuația lui Arrhenius și în locul constantei de acțiune introducem expresia exponențială a acesteia :

$$\alpha = \alpha_0\, e^{aA}$$

se va obține o relație mai generală, care ține seamă și de modificările care au loc în structura moleculei. Această relație poate fi scrisă :

$$k = \alpha_0\, e^{\left(a - \frac{1}{RT}\right)A}.$$

Ea se aplică tuturor reacțiilor pentru care deformabilitatea moleculelor este dată de expresia :

$$\frac{d\ln\alpha}{dA} = a$$

și se reduce la ecuația clasică a lui Arrhenius, cînd moleculele care reacționează sînt indiferente la acțiunea solventului.

Din expresia constantei de viteză în care nu intră nici o caracteristică a solventului (constanta dielectrică, momentul dipol, polarizabilitatea, viscozitatea, etc.) deducem că nu interesează natura agentului exterior, ci numai influența pe care o poate exercita acesta asupra moleculelor care reacționează. Un cîmp electric sau o cuantă absorbită, în anumite condiții poate avea același efect ca și solventul. Acțiunea solventului în reacția de saponificare a benzoatului de etil este similară, cu a unui fascicol de radiații din care moleculele le absorb numai pe acelea, care sînt capabile să condiționeze o transformare posibilă, dictată de structura moleculei și care satisface relația cuantică $E = h(\nu_2 - \nu_1)$. O explicație satisfăcătoare a influenței solventului asupra parametrilor din ecuația lui Arrhenius va fi deci posibilă numai în acele cazuri, în care structura moleculei este complet definită.

Dacă revenim la ecuația lui Menschutkin și ținem seama că energia de activare și constanta de acțiune pot varia în mod independent, după cum rezultă din graficul alăturat, construit după valorile obținute de Grimm și Ruff [12] ecuația lui Arrhenius sub o formă implicită, poate fi scrisă :

$$\ln k = f(p) + F(A).$$

Prima funcție $f(p)$ caracterizează fenomenele periferice care nu depind de structura moleculei, și deci nu variază odată cu aceasta, iar $F(A)$ caracterizează transformările care implică o modificare a edificiului molecular.

Reacția de formare a iodurei de tetraetilamoniu

$\left(k \cdot \frac{1}{\text{s. mol/l}}\right)$

Solvent	$10^5 \cdot k$ (100°)	A	log α	ln α
Hexan . . .	0,5	16,0+0,2	4,0+0,1	9.2+0,2
Ciclohexan .	1,0	17,0+1,0	5,0+0,7	11,5+1.6
Toluen . . .	25,3	13,0+0,7	4,0+0.5	9.2+1,2
Benzen . . .	39,8	11,4+0,3	3,3+0,2	7,6+0,5
Difenilmetan	64,0	11,8+0,4	3,6+0,3	8,3+0,7
p-Diclor-benzen . .	70,0	12,8+0,4	4,5+0,3	10,2+0,7
Fluorbenzen .	90,1	11,7+0,1	4,1+0,1	9,5+0,2
Difenil-eter	116,0	11,7+0,5	3,9+0,4	8,9+0,9
Clorbenzen .	138,0	11,9+0,3	4,1+0,2	9,5+0,5
Brombenzen	160,0	12,5+0,2	4,6+0,1	10,8+0,2
o-Diclorben-zen . . .	250,0	13,0+0,3	5,1+0,2	11,8+0,5
Iodbenzen. .	265,0	11,9+0,2	4,4+0,1	11,1+0,2
Benzonitril .	1125,0	11,9+0,3	5,0+0,2	11,6+0,5
Nitrobenzen	1383,0	11,6+0,3	4,9+0,2	11,3+0,5

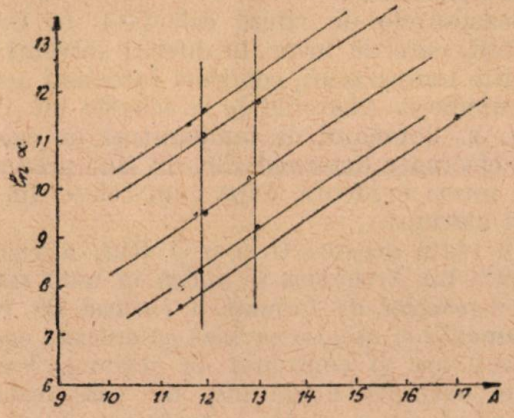


Fig. 2

Dacă pentru simetria formulei notăm $f(p) = \ln P$, iar funcția dependentă de energia de activare o considerăm analoagă cu aceea de la saponificarea benzoatului de etil, adică $F(A) = \ln\alpha_0 + \left(a - \frac{1}{RT}\right)A$ expresia constantei de viteză devine :

$$\ln k = \ln P + \ln\alpha_0 + \left(a - \frac{1}{RT}\right)A$$

sau sub formă exponențială :

$$k = P\alpha_0 e^{\left(a - \frac{1}{RT}\right)A}.$$

Mărimea a care caracterizează deformabilitatea moleculei poate fi considerată în acest caz ca

o constantă sau o funcţie oarecare, pe care pentru moment o lăsam nedefinită.

Schimbarea structurii moleculei care apare în urma introducerii sau modificării unor grupe, atrage după sine o modificare corespunzătoare a mărimei *a*.

Funcţia de probabilitate care apare în expresia constantei de viteză, după cum afirmă Hinshelwood, depinde de forma geometrică a moleculei, sau de o condiţie care nu este încă cunoscută precis şi este independentă de temperatură, sau depinde numai în mică măsură de aceasta.

Dacă admitem formarea unor compuşi intermediari între solvent şi moleculele care reacţionează, sau chiar numai un fenomen de solvatare, ridicarea temperaturii care are ca efect dispersarea acestor asociaţii, va influenţa într-o oarecare măsură atît energia de activare, cît şi funcţia de probabilitate. Este deci de aşteptat, ca aceste mărimi să tindă spre o limită care corespunde valorilor pe care le-ar avea într-un solvent indiferent.

Cum constanta de viteză este definită de aceşti parametri, ecuaţia ei nu va mai reprezenta o dreaptă, ci o curbă. Tangenta într-un punct al curbei nu este altceva decît reprezentarea grafică a ecuaţiei lui Arrhenius aplicată punctului considerat.

Constantele de viteză calculate de Grimm şi Ruff, care au lucrat în diferiţi solvenţi şi la diferite temperaturi, confirmă întocmai această presupunere. Abaterile de la ecuaţia lui Arrhenius, în domeniul de temperaturi în care au fost efectuate determinările, nu sînt prea mari, sînt totuşi evidente, după cum reiese din graficul alăturat.

Cu toate acestea Grimm şi Ruff afirmă, că ecuaţia lui Arrhenius se aplică în mod satisfăcător reacţiei de formare a iodurei de tetraetilamoniu şi luînd-o ca bază calculează energia de activare şi constanta de acţiune. Valorile astfel obţinute diferă însă de cele reale, ele nefiind decît o medie a acestora, după cum reiese din tabela alăturată.

Afirmaţiile lui Scheibe [8], după care între deplasarea spectrului de absorbţie al moleculelor dizolvate şi constanta de viteză există un paralelism, iar în unele cazuri deplasarea centrului de greutate al bandei de absorbţie este proporţională cu logaritmul constantei de viteză, îşi găsesc o justificare numai în acele

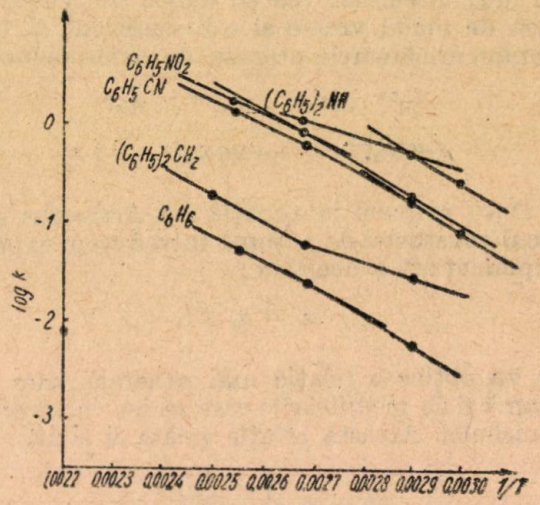


Fig. 3

cazuri în care solventul modifică structura moleculelor care reacţionează.

Pentru a dovedi acestea să admitem, că între energia de activare şi lungimea de undă a centrului de greutate al bandei de absorbţie există relaţia :

$$A = F(\lambda)$$

Dacă în expresia constantei de viteză în locul energiei de activare introducem funcţia $F(\lambda)$, se va obţine expresia :

$$\ln k = \ln P + \ln \alpha_0 + \left(a - \frac{1}{RT} \right) \cdot F(\lambda)$$

din care reiese că $\ln k$ depinde de lungimea de undă a centrului de greutate al bandei de absorbţie.

Cum în solventul de referinţă expresia constantei de viteză este :

$$\ln k_0 = \ln P_0 + \ln \alpha_0 + \left(a - \frac{1}{RT} \right) . F(\lambda_0)$$

Solvent	A calculat pentru $t - t'$			A mediu	Calculat Grimm-Ruff
Benzonitril	$\frac{100}{120}$ $A = 11,2$	$\frac{70}{100}$ $A = 11,9$	$\frac{57}{70}$ $A = 12,7$	11,9	11,9
Nitrobenzen	$\frac{100}{120}$ $A = 10,9$	$\frac{70}{100}$ $A = 12,6$		11,7	11,6
Difenilamină		$\frac{70}{100}$ $A = 6,8$	$\frac{57}{70}$ $A = 11,4$	9,1	–
Difenilmetan	$\frac{100}{130}$ $A = 12,5$	$\frac{70}{100}$ $A = 11,6$		12,0	11,8*)

*) Grimm şi Ruff *op. cit.* — *Se descompune solventul?*

iar într-un solvent oarecare :

$$\ln k = \ln P + \ln \alpha_0 + \left(a - \frac{1}{RT}\right) \cdot F(\lambda)$$

rezultă că :

$$\ln k = \ln \frac{P}{P_0} + \ln k_0 + \left(a - \frac{1}{RT}\right)\left[F(\lambda) - F(\lambda_0)\right]$$

Cînd fenomenele periferice în cei doi solvenți sînt modificate în mod identic sau foarte apropiat, $P = P_0$ și expresia devine :

$$\ln k = \ln k_0 + \left(a - \frac{1}{RT}\right)[F(\lambda) - F(\lambda_0)]$$

Dacă energia de activare este proporțională cu lungimea de undă a centrului de greutate al bandei de absorbție, adică $a = c\lambda$ ecuația constantei de viteză poate fi scrisă :

$$\ln k = \ln k_0 + \left(a - \frac{1}{RT}\right) c(\lambda - \lambda_0)$$

iar dacă notăm $\lambda - \lambda_0 = \Delta\lambda$ se obține :

$$\ln k = \ln k_0 + \left(a - \frac{1}{RT}\right) c\,\Delta\lambda.$$

Din această expresie reiese că logaritmul constantei de viteză este funcție liniară de deplasarea centrului de greutate al bandei de absorbție. Cînd în solventul de referință logaritmul constantei de viteză are valori apropiate de zero, îl putem neglija și expresia se reduce la :

$$\ln k = c\left(a - \frac{1}{RT}\right)\Delta\lambda$$

adică logaritmul constantei de viteză este proporțional cu deplasarea centrului de greutate al bandei de absorbție, așa după cum a observat Scheibe [8] la reacția de formare a iodurei de tetraetilamoniu în solvenți care nu conțin grupe oxidril. In cazul alcoolilor, logaritmul constantei de viteză devine funcție liniară de deplasarea centrului de greutate al bandei de absorbție, cînd se consideră ca solvent de referință alcoolul izobutilic, așa cum reiese din grafic.

O confirmare a legăturii dintre structura moleculei și energia de activare, o prezintă discontinuitatea care apare în mod evident în ambele

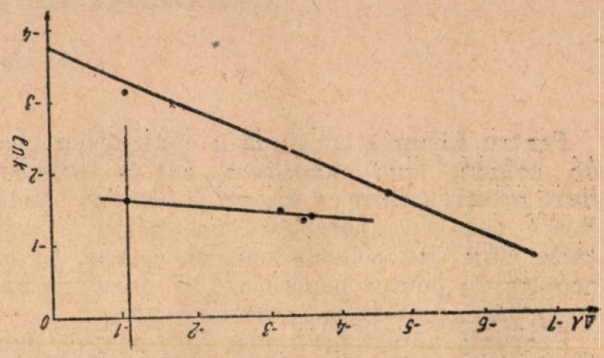


Fig. 4

cazuri. In cei mai mulți solvenți energiile de activare au valori foarte apropiate de 11 800 calorii, sau 12 900 calorii.

Bibliografie :

[1] *Eistert B.* : Chemismus und Konstitution, Stuttgart. F. Enke Verlag, I, 185 (1948).
[2], [3], [5] *Grimm H. G.* și colaboratorii : Ztschr. f. physik. Chem. B, (13), 301, (1931).
[4] *Halban v. H.* : C. II, 1331, (1912).
[6] *Huckel W.* : Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, Berlin, Akad. Verlag, II, 534, (1948).
[7] *Jacquemaine R., Berger J.* : Bull. Soc. Chim. France, 357, (1946).
[8] *Scheibe G.* și colaboratorii : B. (60), 1415, (1927).
[9] *Herold W., Wolf K. L.* : Ztschr. f. physik. Chem. B. (12), 200, (1931).
[10] *Hinshelwood C. N., Fairclough R. A.* : J. Chem. Soc. London, 538, (1937).
Hinshelwood C. N. : Bull. Soc. Chim. France, (5), 2, 97, (1935).
Fairclough R. A., Hinshelwood C. N. : J. Chem. Soc. London, 541, (1937).
Laidler K. J., Hinshelwood C. N. : J. Chem. Soc. London, 859, (1938).
[11] *Huckel W.* : Ebende, 462, (1948).
[12] *Schwab G. M.* : Handbuch der Katalyse, Wien, Julius Springer, II, 324, (1941).

РЯД СООБРАЖЕНИЙ О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ УРАВНЕНИЯ АРРЕНИУСА

На основе критического рассмотрения приведенных в литературе результатов, а особенно Гиншельудом, выдвигается гипотеза, что растворитель может изменять структуру молекулы и явления происходящие на периферии последней, а также и соответствующие величины энергии активирования и константу деятельности, одновременно или независимо одну от другой. Для константы скорости определено выражение

$$k = P\alpha_0 e\left(a - \frac{1}{RT}\right) A$$

представляющее собой лишь обобщение уравнения Аррениуса, указывающее на влияние растворителя на скорость реакции.

В этом выражении P характеризует явления происходящие на периферии молекулэ, α_0 является константой предельной деятельности, соответствующей ионизированной молекуле, для которой A = O, а a деформируемость молекулы т. е. ее симметричность в химических процессах.

BETRACHTUNGEN ÜBER DEN LÖSUNGSMITTELEINFLUSS AUF DIE PARAMETER DER ARRHENIUSGLEICHUNG

Der Verfasser dieses Artikels stellt die Hypothese auf, dass die Lösungsmittel den Aufbau eines Moleküls, die Erscheinungen welche am Rande desselben auftreten, sowie die entsprechenden Grössen, wie Wirkungsenergie und Wirkungskonstante — gleichzeitig oder unabhängig von einander — ändern können. Er gibt eine Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante an, welche nur eine Verallgemeinheit der Arrheniusgleichung darstellt und den Lösungsmitteleinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit angibt.

DISPOZITIV DE FILTRARE CONTINUĂ

Dr. ing. M. ZAPAN

Pentru filtrarea continuă a cantităţilor mari de lichide, sînt cunoscute puţine sisteme: filtre rotative, filtre cu discuri şi filtre cu bandă. Toate necesită aparatură complicată şi delicată, cum sînt celulele perfect etanşe, cu un necesar de pompe pentru vid şi presiune, apa de spălare, motoarele respective, etc.

Folosind numai presiunea hidrostatică dată de înălţimea stratului de lichid de filtrat, se poate realiza o filtrare continuă, trecînd lichidul de la înălţimea H (fig. 1) din rezervorul

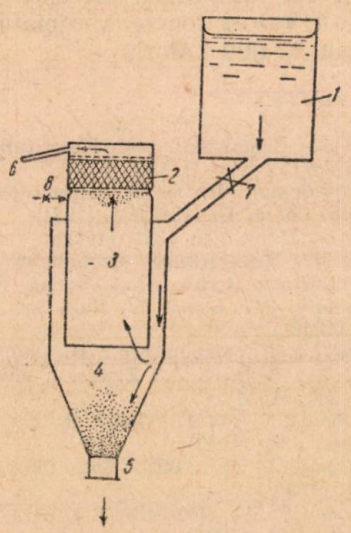


Fig. 1. Dispozitiv de filtrare continuă:
1 — rezervor cu lichid brut; *2* — material filtrant; *3* — vasul filtru; *4* — vasul de decantare; *5* — capac pentru evacuarea depozitului; *6* — ieşirea lichidului filtrat; *7* — robinet de închidere; *8* — robinet de spălare.

său, întîi în vasul de decantare unde o cantitate de particule solide din lichid se depun şi apoi, în sus, în vasul prevăzut cu filtre. Deci trecerea lichidului cu impurităţi solide se face *de jos în sus*; lichidul filtrat se adună în partea de deasupra a filtrului, de unde se scurge pentru colectare.

Străbaterea filtrelor cu lichide de jos în sus este folosită pînă acum numai pentru spălarea filtrelor (cu lichide deja filtrate) aşa cum este în sistemul Reisert [1] pentru filtrarea apelor sau sistemul intermitent cu vid Moore [2].

Trimiterea lichidului cu impurităţi prin mai multe etaje cu straturi succesive de nisip (sistem Reichling [3]) are dezavantajul că depune impurităţile provenite de la decantarea unui etaj, peste stratul filtrant de la etajul de mai jos, aşa încît acoperă filtrul, deci străbaterea stratelor de nisip de către apa de filtrat întîmpină rezistenţă mare.

In dispozitivul ce prezentăm, filtrarea se poate face continuu. Cantităţile de impurităţi decantate, pot fi evacuate din timp în timp prin capacul dispozitivului (fig. 1).

Impurităţile mai fine aderente pe mediul filtrant (pînză, material poros etc,) fie că prin greutatea lor la un timp dat, se desprind şi cad peste impurităţile decantate, fie dacă este cazul, pot fi desprinse prin scăderea bruscă a nivelului lichidului de filtrat, prin deschiderea capacului (*5*) urmată de evacuarea materialului decantat şi închiderea robinetului de alimentare (*7*) de la rezervor. Odată cu această operaţie se face şi spălarea filtrului prin absorbirea lichidului filtrat care se găseşte în oarecare cantitate deasupra filtrului.

Pentru materialele vîscoase şi cleioase se mai poate folosi o vînă de apă (sau lichidul respectiv) îndreptată sub mediul filtrant prin 1 — 2 robinete (*8*) care poate desprinde depozitul format.

Dispozitivele acestea pot fi aşezate în trepte, unele după altele, formînd o baterie de filtre continue (fig. 2).

Pentru calcularea vitezei de filtrare trebuie ţinut seama de înălţimea H a fiecărui rezervor faţă de filtru, greutatea precipitatului aderent la filtru în timpul trecerii uni-

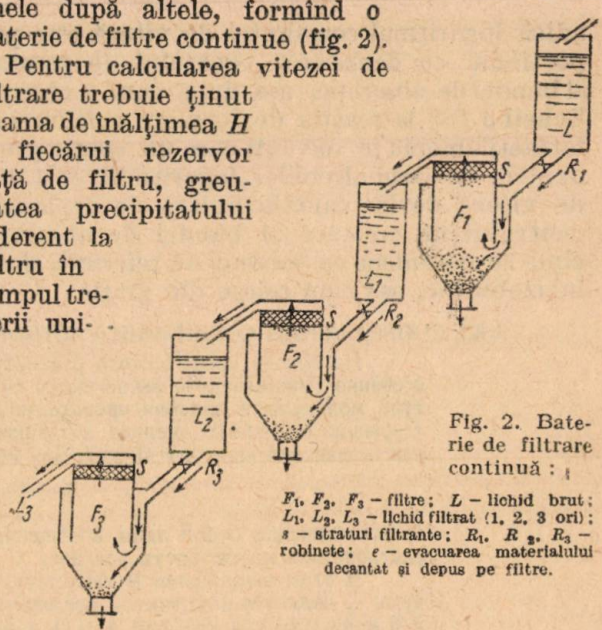


Fig. 2. Baterie de filtrare continuă:
F_1, F_2, F_3 — filtre; L — lichid brut; L_1, L_2, L_3 — lichid filtrat (1, 2, 3 ori); s — straturi filtrante; R_1, R_2, R_3 — robinete; e — evacuarea materialului decantat şi depus pe filtre.

tăţii de volum de filtrat, etc, în afară de ceilalţi factori [4].

Grosimea mediului filtrant poate fi stabilită după circumstanţe. Inzestrarea dispozitivelor cu vizoare ar asigura funcţionarea optimă a filtrării.

Dispozitivul de filtrare continuă poate fi aplicat şi în *laborator* pentru unele filtrări

care necesită manipulări de cantităţi mari de lichid. Dispozitivul (fig. 3), confecţionat din sticlă, de mărime adecuată scopului, are avantajul unui control permanent, iar legătura între rezervor (*6*) şi filtru (*1*) fiind făcută cu un tub de cauciuc, se poate varia înălţimea *H* după voie, aşa încît viteza de filtrare să fie cea dorită.

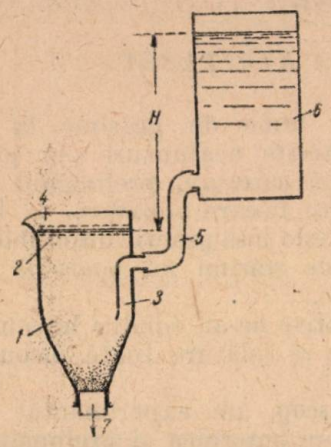


Fig. 3. Dispozitiv de filtrare continuă pentru laborator:
1 — vas de sticlă; *2* — filtru de hîrtie, de pînză, etc. *3* — tub pentru intrarea lichidului de filtrat; *4* - cioc pentru scurgerea filtratului; *5* — tub de cauciuc; *6* — rezervor pentru lichidul de filtrat; *7* — dop pentru eliminarea materialului decantat şi depus pe filtru.

Dispozitivul prezentat asigură şi decantarea şi filtrarea continuă a lichidelor. Este indicat pentru filtrări rapide în care se urmăreşte mai ales purificarea lichidului. Prezintă şi avantaje economice faţă de celelalte sisteme continue.

Bibliografie:

[1] *Kieser A.*, dr.: Handbuch der chemisch—technischen Apparate, Berlin, 1937
[2] *Perry J.*: Chemical Engineers Handbook, New-York 1941.
[3] *Kieser A.*, dr.: loc. cit.
[4] *Răşenescu I.*, ing. şi *Iliescu Gh.*, ing.: Filtrarea, Manualul Ing. Chimist, vol. III, Ed. Tehnică, 1953

★

ПРИСПОСОБЛЕНИЕ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО ФИЛЬТРИРОВАНИЯ

Р е з ю м е

Непрерывное фильтрирование является возможным при помощи фильтров, направляя поток жидкости снизу вверх, причем жидкость движется силой гидростатической колонны.

Отлагающийся на фильтре материал выпадает современем сам или в момент выпуска подверженного отстаиванию материала, а также может быть смыт струёй жидкости.

★

KONTINIERLICHE FILTRIERUNGSVORRICHTUNG

Man kann eine kontinierliche Filtrierung erziehlen, wenn man die Flüssigkeit von unten nach oben durch Filtrierungsvorrichtungen leitet. Der Flüssigkeitsstrom wird durch hydrostatischen Druck erziehlt.

Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag fällt oder von allein, oder gleichzeitig mit der Entfernung des aufgesetzten Schlamms, oder wird mit Hilfe eines Flüssigkeitsstrahls gespühlt.

METODĂ RAPIDĂ PENTRU DETERMINAREA MATERIILOR GRASE TOTALE ÎN ULEIURILE SULFONATE

Ing. M. CEAMIS și *chim. ALEXANDRA KIRIȚESCU*

Determinarea conținutului în materii grase totale din uleiurile sulfonate se face după prevederile STAS-ului în vigoare cîntărind, prin diferență, 5 — 8 g din uleiul de analizat, într-un balon de 250 cm^3. Peste acesta se toarnă 25 cm^3 apă distilată și se agită pînă la dizolvarea uleiului. Se adaogă 50 cm^3 acid clorhidric de 37% și cîteva bucățele de porțelan. Se fierbe cu refrigerent ascendent pînă cînd se obține o separare perfectă a uleiului și o totală limpezire a stratului inferior apos. Se răcește balonul și se trece cantitativ conținutul balonului într-o pîlnie de separare, avînd grijă ca să se spele balonul de 4 — 5 ori cu cîte 20 cm^3 apă distilată, apoi în mod identic cu eter. Se agită pîlnia de separare, apoi se lasă în repaos în vederea separării stratului eteric. Stratul inferior apos este trecut apoi într-o altă pîlnie de separare unde se reextrage încă de 3 — 4 ori cu cîte 25 cm^3 eter etilic. Se adună toate straturile eterice în pîlnia de separare inițială și se spală de 3 — 4 ori cu cîte 25 cm^3 clorură de sodiu 15%.

Din mersul lucrării se pot desprinde următoarele:

— Timpul de fierbere cu refrigerent ascendent pînă la obținerea limpezirii complete a stratului apos depășește uneori 4 ore.

— Fierberea cu acid clorhidric cu refrigerent ascendent oricît de perfecte ar fi condițiile de executare — și mai ales în cazul lucrărilor în serie, provoacă vicierea atmosferei.

— Extracțiile repetate cu eter ale stratului apos, nu sînt suficiente pentru a preveni pierderile de grăsime, deoarece la fiecare separare a straturilor eterice de stratul apos, rămîn cantități de eter dizolvat în stratul apos, deci eter care mai conține materii grase.

— Pierderi mai importante de materii grase intervin însă în operațiile de spălare repetate cu soluție de clorură de sodiu, care includ cantități de eter, care mai conțin materii grase.

— Solventul folosit la extracția grăsimilor, fiind ușor inflamabil, poate ocaziona accidente. De asemenea, din cauza tensiunii de vapori ridicate, inhalarea repetată a vaporilor de eter, mai cu seamă în cazul determinărilor în serie, este cu certitudine dăunător sănătății.

Pierderile de substanță grasă ocazionate de separările repetate a straturilor apoase sînt evidente, deoarece în operațiunile următoare prevăzute de STAS 1408-50 pentru determinarea anhidridei sulfurice totale, în momentul neutralizării cu amoniac, se pot constata cu ochiul liber urme de grăsime la suprafața lichidului. Aceste neajunsuri s-ar putea evita într-o măsură oarecare, prelungind timpul de repaos pentru fiecare separare, la mai multe ore, ceea ce este însă practic imposibil, deoarece o separare de grăsimi nu poate fi prelungită la 2 — 3 zile.

Aceste motive ne-au condus la căutarea unei metode care să înlăture toate inconvenientele de mai sus.

In acest scop, am experimentat mai întîi, dacă o agitare puternică și prelungită a uleiurilor sulfonate în pîlnia de separare, cu acid clorhidric, poate ocoli fierberea cu refrigerent ascendent. In al doilea rînd, am experimentat o serie de solvenți organici cu solubilitate mică în apă.

Ne-am oprit la următoarea metodă de lucru:

Intr-o pîlnie de separare de aproximativ 500 cm^3 se introduc strict în ordinea menționată:

— 50 cm^3 tetraclorură de carbon,
— 100 cm^3 apă distilată,
— 50 cm^3 acid clorhidric ($d = 1{,}19$),

apoi se cîntăresc prin diferență la balanță analitică aproximativ 5 g ulei sulfonat și se introduc în pîlnia de separare. Se agită puternic timp de 2 — 3 minute, se lasă 15 minute în repaos, apoi se agită din nou, repetîndu-se operația de agitare-repaos încă de 3 ori. După separarea celor două straturi, se trece stratul inferior într-un balon cotat, iar stratul apos superior se extrage încă de 3 ori cu cîte 20 cm^3 tetraclorură de carbon care se adaogă în balonul cotat.

Se recuperează tetraclorura de carbon, iar balonul se lasă pe baia de apă și apoi la termostat la 100 °C pînă la constanță.

Calcul:

$$\% \text{ materii grase totale} = \frac{G_1}{G} \times 100$$

în care:

G_1 este greutatea materiilor grase totale din balonul tarat
G — cantitatea de ulei sulfonat cîntărit inițial.

Redăm în tabela 1 rezultatele determinărilor executate în dublu și în paralel cu metoda prevăzută de STAS-ul în vigoare pentru determinarea materiilor grase în uleiurile sulfonate.

Din datele cuprinse în tabela 1 se constată că după metoda propusă, conținutul în materii grase totale este aproximativ cu 2% mai mare decît cel obținut după metoda STAS.

Verificarea metodei:

In vederea exactității metodei, ne-am propus să plecăm de la ulei nesulfonat, cu un conținut de materii grase în prealabil determinat de noi și pe care l-am sulfonat *).

Tabela 1

Produsul analizat	Materii grase totale %	
	după metoda STAS	după metoda propusă
Ulei de floarea soarelui sulfonat	80,20	82,20
Ulei de ricin sulfonat nr. 1 . .	80,00	81,30
Ulei de ricin sulfonat nr. 2 . .	80,01	82,02
Untură de pește sulfonată . .	72,30	73,71
Amestec de ulei de ricin sulfonat cu ulei de floarea soarelui sulfonat	68,50	69,92

In aceste uleiuri sulfonate am determinat apoi materia grasă totală, atît după metoda STAS, cît și după metoda propusă de noi. Materia grasă totală calculată teoretic a confirmat exactitatea metodei propuse de noi.

Redăm în tabela 2 rezultatele verificării.

Tabela 2

Materia grasă sulfonată	Cantitatea pe care s-a lucrat g	Materia grasă totală teoretică g	Materia grasă totală găsită conform STAS g	Materia grasă totală găsită conform metoda propusă g	Precizia rezultatului %
Ulei ricin sulfonat . .	3,6103	2,4550	2,4008	—	—1,50%
„ „ „	2,6944	1,8321	1,7840	—	—1,70%
„ „ „	3,1644	2,1517	—	2,1450	—0,21%
„ „ „	3,3110	2,2514	—	2,2460	—0,16%
Oleină sulfonată	3,6543	2,5214	2,4649	—	—1,6 %
„ „	3,0729	2,1203	2,0547	—	—2,1 %
„ „	3,4288	2,3658	—	2,3570	—0,25%
„ „	3,5372	2,4406	—	2,4330	—0,21%

Din cifrele redate în ultima coloană a tabelei 2 rezultă că după metoda STAS cantitatea de materii grase totale găsită este cuprinsă în limite de precizie inferioare metodei propuse de noi. In timp ce după metoda STAS precizia este cuprinsă între —1,5 și —2,1%, pentru metoda propusă, precizia se apropie de cantitatea teoretică de materii grase totale, întrucît variațiile se cuprind numai între —0,18% și —0,25% ceea ce practic nu reprezintă pierdere.

Pentru evitarea confuziilor ce s-ar putea ivi dintr-o interpretare greșită și anume: rezultate mai mari prin metoda propusă datorită dizolvării, alături de materia grasă totală și a esterilor sulfurici, arătăm că:

— prin agitare puternică în pîlnia de separare a materiei sulfonate cu acid clorhidric, scindarea ionului SO_3 este totală pentru toate moleculele. Aceasta se poate dovedi prin aceea că materia grasă solvită în tetraclorură de carbon, spălată, apoi separată după recuperarea solventului, fiartă timp de 4 ore cu acid clorhidric cu refrigerent ascendent, așa cum prevede metoda STAS 1408-50, nu prezintă urme de ioni SO_3H în lichidul clorhidric. (Reacția negativă cu nitroprusiat de sodiu).

— de asemenea, pentru a arăta că rezultatele mai mari obținute prin metoda propusă, nu se datoresc urmelor de tetraclorură de carbon care ar impurifica grăsimile, afară de faptul că grăsimea se cîntărește pînă la constanță, adică după repetate uscări la termostat la 105°C, totuși efectuînd reacțiile calitative de identificare a tetraclorurei de carbon,

— cu fenilhidrazină,

— cu anilină,

față de martorul cu Cl_4C care a dat complecși aciculari; $H_2NCl_6H_4NH_2.HCl$ $H_2NC_6H_5.HCl$, grăsimea obținută nu a dat aceste reacții pozitive,

— cu soluție alcoolică de $AgNO_3$ care cu martorul cu CCl, încălzită în prealabil cu anilină, dă un precipitat alb cenușiu, grăsimea obținută nu a dat acest precipitat caracteristic,

— deci rezultatele mai mari obținute prin metoda propusă nu pot proveni din greutatea moleculară mai mare a unor urme de esteri, ci numai în urma obținerii cantitative a materiei grase și nici din cauza unor urme de tetraclorură de carbon ce nu s-ar fi evaporat în repetatele uscări la termostat.

Din cele expuse reiese limpede că metoda rapidă propusă de noi pentru determinarea materiilor grase totale în uleiurile sulfonate, elimină neajunsurile amintite la început și în același timp îndeplinește condițiile unei metode precise și elegante.

*) Ulei de ricin = 98,5% materii grase.
Oleină „Merck" = 99,8% materii grase.

СКОРОСТНОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИРНЫХ ВЕЩЕСТВ В СУЛЬФОНИРОВАННЫХ МАСЛАХ

Предлагается новый способ дозирования суммарных жирных веществ в сульфонированных маслах, требующий меньше времени, чем способ указанный в СТАС.

SCHNELLMETHODE FÜR DIE BESTIMMUNG DER FETTE IN SULFURIERTEN ÖLEN

Die Verfasser schlagen eine schnellere Methode als diejenige im STAS angegebene für die Bestimmung der gesammten Fette in sulfurierten Ölen vor.

Chimie Anorganică

COMPORTAREA MATERIEI LA TEMPERATURI EXTREM DE MARI

Sub noţiunea temperaturii extrem de mari se înţelege azi domeniul de temperatură între 4 000 şi 50 000°K (0°K = − 273°C), adică acele care sînt mai înalte, decît cele folosite azi în tehnică. Pentru a putea introduce în tehnică folosirea acestor temperaturi extrem de mari, trebuie să fie îndeplinite patru condiţii esenţiale. Acestea sînt: existenţa metodelor care servesc la obţinerea acestor temperaturi, posibilităţile de măsurare exacte a temperaturilor extrem de mari, cunoaşterea temeinică a legilor care sînt în vigoare, în privinţa comportării materiei la aceste temperaturi, inclusiv constantele respective a materiei şi în fine, rezolvarea tehnologică sigură a manipulării materiei la temperaturi extrem de mari şi în special a materiei în care au loc reacţiile. Cu toate că această tehnologie este încă la început, este interesant de menţionat, că este posibil de a ţine un gaz avînd o temperatură de 20 000°K un timp îndelungat în contact cu o placă de cupru răcită cu apă, fără topirea plăcii.

Este interesantă schimbarea stării azotului gazos la ridicarea temperaturii. Pînă la 2 000°K se poate observa, aproape exclusiv o creştere a mişcării dezordonate a moleculelor, din cauza căldurii. La 7 000° starea gazului s-a schimbat esenţial; din cauza disociaţiei termice, circa o treime a moleculelor de N_2 s-a transformat în atomi de N. Concomitent gazul emite o radiaţie intensă, care arată că învelişul electronic al atomilor şi al moleculelor este excitat. Totuşi, numai 1% al atomilor, respectiv al moleculelor a pierdut un electron exterior. La 12 000°K nu mai există molecule de N_2 din cauza disocierii termice complete şi chiar circa 15% a atomilor a pierdut prin ionizare termică un electron exterior. Din cauza prezenţei electronilor liberi şi a ionilor pozitivi, gazul are o conductibilitate electrică apreciabilă. La 20 000°K începe dubla ionizare a azotului, prin formarea ionilor N++, la 30 000°K plasma constă în proporţie de 60% din electronii liberi, iar restul din atomi de azot simplu şi dublu ionizaţi. Acest gaz este denumit de fizicieni „plasmă termică", din cauza proprietăţilor neobişnuite, putînd fi considerat ca o a patra stare de agregare a materiei.

La această temperatură densitatea la presiunea constantă a scăzut la circa 1% a densităţii iniţiale. Numai o treime a masei prezente constă din particule „grele", avînd masa aproximativă a atomilor de azot, restul constă din electron lipsit aproape complet de masă. De aceea, greutatea medie moleculară a gazului s-a redus de la 28 la 5, iar densitatea gazului în g/cm³, la circa $2°/_{00}$.

Radiaţia intensă a plasmei termice este folosită în izvoare luminoase moderne, ca de exemplu în lămpile de înaltă presiune cu mercur şi cu xenon. Conductibilitatea electrică a azotului în această stare este foarte bună, avînd o rezistenţă specifică numai de două ori mai mare decît aceea a mercurului metalic.

La azot nu s-au putut obţine temperaturi de peste 35 000°K. La temperaturi mai ridicate, la toţi atomii creşte ionizarea şi între 10 şi 100 milion grade gazul se transformă într-un amestec din electroni şi nuclee libere. Poate această stare de agregare este identică cu cea care există în regiunile interioare ale stelelor cele mai calde.

Prin reacţii chimice (flacări, etc) nu se pot obţine temperaturi mai înalte de 4 000°K. Temperaturi înalte de foarte scurtă durată, între 10 000...50 000°K pot fi obţinute prin compresiunea mecanică a gazelor în frontul undelor de şoc ale detonaţiilor şi în special al ciocniri lor între ele, precum şi la descărcarea condensatorilor electrici (scînteie). Măsurarea acestor temperaturi şi cercetarea lor este însă foarte dificilă din cauza timpului de observaţie extrem de scurt.

Din punct de vedere practic, numai arcul electric de tensiune şi intensitate înaltă pot servi actualmente la obţinerea temperaturilor extrem de mari. Astfel, s-a putut obţine cu un arc cu duze răcite în interior cu apă, la intensităţi de 30 000 A/cm² o temperatură maximă de circa 50 000°K. La aceste temperaturi, pierderile cauzate de conductibilitate termică şi de radiaţii sînt completate de energie electrică, deci materia este sub influenţa cîmpului electric. S-au putut obţine însă şi radiaţii de plasmă de înaltă temperatură, care nu au mai fost alimentate cu o energie suplimentară şi în consecinţă nu au fost sub influenţa cîmpului electric. In radiaţia plasmei cu vapori de apă a aşa numitului arc Gerdien s-au putut măsura temperaturi de 13 000°K, iar radiaţia plasmei suprasonice, obţinute prin destinderea unui arc de apă arzîndă, sub o presiune de 50 at. printr-o duză Laval, în axa anodului a avut temperatura de 8 000°K.

Pentru măsurarea acestor temperaturi foarte înalte trebuie să fie utilizate metode speciale, bazate pe fizica atomică. Temperatura se calculează cu ajutorul datelor cunoscute din fizica atomică, ca funcţie radiaţiilor. La substanţe pure, de exemplu, temperatura plasmei poate fi calculată prin măsurarea spectroscopică a gradului de ionizare. Intensitatea radiaţiei continue emise de electronii liberi poate servi, de asemenea, la măsurarea temperaturii. Trebuie însă observat că actualmente lipsesc metode sigure de determinare a temperaturii înalte a amestecurilor.

01-1-001

NOUA CHIMIE A FLUORULUI

Pentru prepararea hidrocarburilor fluorurate există actualmente două metode şi anume, fluorurarea directă a hidrocarburilor şi reacţia hidrocarburii cu trifluorură de cobalt. Fluorurarea directă a hidrocarburilor se execută în vase cilindrice şi atît fluorul, cît şi hidrocarbura în forma gazoasă, trebuie să fie diluată cu azot. Drept catalizator se întrebuinţează cupru aurit, sau argintat, sau nichel. Temperatura de reacţie variază între 100...200°C. Trebuie îngrijit ca gazele intrate să fie bine repartizate pe suprafaţa catalizatorului, în vederea eliminării căldurii de reacţie, destul de puternice. Respectînd aceste condiţii, exploziile pot fi uşor evitate.

Trifluorura de cobalt obţinută din difluorură de cobalt, cu ajutorul fluorului, la 300°C, serveşte ca agent de fluorurare, conform reacţiei:

$$RH + 2CoF_3 \xrightarrow{200\ ...\ 300°C} RF + HF + CoF_2$$

Difluorura de cobalt se obţine din diclorură de cobalt cu acid fluorhidric:

$$CoCl_2 \xrightarrow{HF} CoF_2.$$

Difluorura de cobalt rezultată la fluorurarea hidrocarburilor se transformă din nou, cu ajutorul fluorului gazos în trifluorură şi astfel metoda de fluorurare cu trifluorură de cobalt poate fi executată în procedeu continuu.

Randamentele în hidrocarburile fluorurate variază la ambele metode între 30−60%. Randamentele sînt de obicei mai bune la metoda cu CoF_3.

Este interesant că, catenele lungi compuse din $-CF_2-CF_2-$ sînt stabile, pe cînd compuşii clorurati de acelaşi fel nu există. Hidrocarburile fluorurate sînt foarte stabile din punct de vedere chimic, precum şi compuşii de formula generală $CF_3(CF_2)_n X$ unde X reprezintă o grupă funcţională oarecare ($-COOH$, $-CH_2OH$, $-CHO$ etc).

Sînt foarte interesanţi compuşii, unde grupa hidrocarburii fluorurate intră în reacţie cu alte elemente în loc de carbon. Pentru obţinerea acestor compuşi se întrebuinţează compuşi fluoruraţi de tipul $CF_3(CF_2)_n X$ unde X înseamnă

un atom de iod. Compusul cel mai simplu de acest fel este trifluoriodmetanul, CF_3J, care se poate obține pe două căi :

$$1)\ CCl_4 \longrightarrow CJ_4 \xrightarrow{JF_5} CF_3J$$

$$2)\ CF_3COOH \longrightarrow CF_3COOAg \xrightarrow{J_2} CF_3J + AgJ + CO_2$$

Pentru prepararea pe scară industrială este mai adecvată a doua metodă, la care triofluoracetatul de argint se încălzește cu iod. Se obține un randament de 95%.

Pentafluoriodetanul, primul omolog al trifluoriodmetanului, se obține cu un randament aproape cantitativ din tetrafluoretilen :

$$C_2F_4 \xrightarrow{J_2} CF_2J.CF_2J \xrightarrow{JF_5} CF_3.CF_2J$$

Pentafluoriodetan

Trifluoriodmetanul precum și pentafluoriodetanul formează la încălzire sau la acțiunea razelor ultraviolete, radicali liberi :

$$CF_3J \rightarrow CF_3\cdot + \cdot J$$

care pot fi folosiți apoi pentru diferite sinteze :

$$CF_3\cdot + C_2F_4 \rightarrow CF_3.CF_2.CF_2\cdot$$

$$CF_3.CF_2.CF_2\cdot + C_2F_4 \rightarrow CF_3.CF_2.CF_2.CF_2CF_2\cdot, \text{ etc.}$$

$$CF_3.CF_2.CF_2\cdot + CF_3J \rightarrow CF_3.CF_2.CF_2.J + CF_3\cdot \text{ etc.}$$

Pe această cale se pot obține compuși de formula generală $CF_3(CF_2.CF_2)_n J$, unde n variază între 1—10.

Mercurul reacționează cu trifluoriodmetan la încălzire sau la iradiere cu lumină ultravioletă în iodură de trifluormetil mercur (cu mercur bivalent), care este similar cu iodurile alchilmercurice.

Dacă se încălzește fosfor galben cu trifluoriodmetan la 250°C, se formează concomitent $(CF_3)_3$ $(CF_3)_2PJ$ și CF_3PJ_2, adică tris- trifluormetilfosfină, iodură de bis-trifluormetilfosfină și biodură de trifluormetilfosfină, cu randamente de 60, 30 respectiv 10%.

Iodura de bis-trifluormetilfosfină reacționează cu mercur prin formarea tetrakis-trifluormetil-difosfinei $(CF_3)_2P.P-(CF_3)_2$.

Este de remarcat că acest ultim compus este unul dintre foarte puțini compuși, care conțin legături directe de —P—P—.

Este interesant, că prin hidroliza compușilor trifluormetilici ai fosforului, la temperatura camerei se formează fluoroform, CHF_3.

Arsenul se comportă în mod analog față de trifluoriodmetan ca fosforul, iar compușii obținuți au proprietăți chimice similare cu cele ale fosforului.

Acizii trifluormetilici ai fosforului și ai arsenului se obțin prin hidroliză. Astfel iodura de bis-trifluormetilfosfină reacționează în modul următor :

$$CF_3PJ \xrightarrow{H_2O} (CF_3)_2POH \xrightarrow{H_2O} CHF_3 + CF_3P(OH)_2$$

Acid trifluormetilfosforic

Acidul trifluormetilfosforic este un acid monobazic : s-a putut constata prin spectroscopie în ultraroșu, că sarea de sodiu a acestui acid are următoarea structură chimică :

$$F_3C.P(=O)(H)(ONa) \text{ și nu } F_3C.P(OH)(ONa) \text{ cum era de așteptat.}$$

Acidul se hidrolizează ușor în fluoroform.

Compușii arsenați similari nu pot fi hidrolizați cu apă. Acizii trifluormetil fosforici și arsenici sînt acizi foarte tari care se disociază complet în apă. Atît acidul trifluormetil arsenic, cît și cel bis-trifluormetil arsenic sînt mult mai tari decît acidul azotic.

Compuși antimonați cu grupe trifluormetilice se pot obține în mod similar ca cei fosforici și arsenici.

Derivații trifluormetilați ai sulfului se pot obține, fie prin reacția directă a trifluoriodmetanului cu sulf :

$$CF_3J + S \rightarrow CF_3.S.S.CF_3 ;\ CF_3.S_3.CF_3 \text{ și } CF_3S_4.CF_3$$

fie din sulfura de carbon cu pentalfuorură de iod :

$$CS_2 \xrightarrow{JF_5} CF_3S_2CF_3 ;\ CF_3.S_3.CF_3 \text{ și } CF_3.S_4.CF_3.$$

Monosulfura respectivă nu poate fi obținută prin reacția de mai sus, ci numai prin fotoliza disulfurii cu raze ultraviolete :

$$CF_3S.S.CF_3 \rightarrow CF_3.S.CF_3 + S$$

Această reacție este aproape cantitativă.

Monosulfura de bis-trifluormetil este foarte resiztentă la acizi și alcali, pe cînd disulfura se descompune cantitativ prin acțiunea alcalilor diluați :

$$CF_3S_2CF_3 \xrightarrow{OH^-} F^-, CO_3^{2-}, S^{2-}$$

Sulfenilclorură de trifluormetil se formează prin acțiunea clorului asupra disulfurii :

$$CF_3.S.S.CF_3 \xrightarrow{Cl_2} 2CF_3SCl$$

Dintre acizii trifluormetilici ai sulfului au fost obținuți doi și anume : $CF_3.SO_3H$ și $CF_3.SO_3H$. Cel din urmă este similar cu acidul sulfuric fumans, avînd o căldură de diluare mari. El este un acid mai tare decît acidul sulfuric, care carbonizează hîrtia și este complet disociat în soluție apoasă.

Un derivat trifluormetilic al oxigenului $(CF_3)_2O$ a fost obținut prin fluorurarea directă a eterului etilic. Ei este foarte stabil, asemănător unei hidrocarburi fluorurate.

Aminele perfluorurate se pot obține prin fluorurare directă. Acestea sînt foarte rezistente din punct de vedere chimic și nu au deloc proprietăți bazice. De aceea ele trebuie să fie consdierate ca derivații trifluorurei de azot și nu ai amoniacului.

Compușii mai simpli din această serie sînt : NF_3 (p.f. —120°C), CF_3NF_2 (p.f. —75°C), $(CF_3)_2NF$ (p.f. —37°C), $(CF_3)_3N$ (p.f. —6°C), $(CF_3)_2(C_2F_5)N$ etc.

Compușii nitrozo de tipul $CF_3(CF_2)$. **NO** reacționează extrem de ușor cu alți compuși chimici. Ei se formează prin reacția radicalilor liberi de hidrocarburi fluorurați cu oxidul de azot :

$$CF_3.(CF_2)_n.CF_2J \xrightarrow{\text{lumină}} CF_3(CF_2)_n.CF_2\cdot \xrightarrow{NO} CF_3(CF_2)_nCF_2.NO$$

Aceștia sînt compuși monomeri, foarte volatili, avînd coloratie albastră foarte intensă. Ei pot fi ușor oxidați în compuși nitro respectivi :

$$CF_3NO \xrightarrow[\text{încălzire}]{O_2} CF_3NO_2, \text{ iar în prezența cărbunelui ac-}$$

tivat ei se transformă în compuși azoxi : $CF_3NO \longrightarrow$

$$\longrightarrow CF_3.N = \overset{+}{N} - CF_3.$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad O^-$$

Un domeniu interesant este fluorurarea electrochimică a compușilor organici, bazată pe faptul că mulți compuși organici sînt solubili în acid fluorhidric anhidru, manifestînd un anumit grad de conductibilitate electrică. Mecanismul exact al fluorurării electrochimice nu este cunoscut, deoarece nu se poate constata prezența fluorului în timpul electrolizei.

Prin fluorurare electrochimică se poate obține, de exemplu, acid trifluoracetic din acid acetic. La fluorurarea electrochimică a sulfurii de dimetil s-a putut obține trifluormetil pentrafluorură de sulf și bis-trifluormetilpentafluorură de sulf :

$$H_3C.S.CFH_3 \rightarrow CF_3.SF_5 + (CF_3)_2SF_4$$

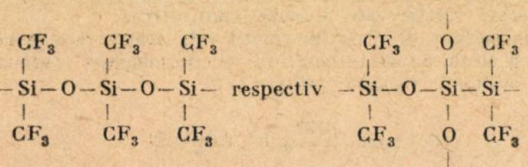
care sînt amîndoi derivații hexafluorurii de sulf (SF_6). La fluorurarea sulfurii de carbon, după această metodă, se obține, de asemenea, $CF_3.SF_5$ pe lîngă alți compuși fluorurați.

Prepararea reactivilor Grignard perfluoruraţi este dificilă. Ei sînt stabili numai la temperaturi sub 0°C, temperatura optimă de preparare fiind între $-20 \sim -40$°C. Reacţivii Grignard perfluoruraţi pot servi la sinteze organice în mod similar ca reactivii Grignard obişnuiţi.

Iodura de trifluormetil-magneziu reacţionează cu tetraclorura de siliciu, prin formarea bis-trifluormetil diclorură de siliciu :

$$CF_3.MgJ \xrightarrow{SiCl_4} (CF_3)_2SiCl_2$$

Cu ajutorul acestui compus se pot obţine siliconi fluoruraţi care pot avea o mare importanţă din cauza stabilităţii lor. Aceşti noi siliconi au următoarea structură chimică :



Prin hidrogenarea $(CF_3)_2SiCl_2$ cu hidrură de litiu—aluminiu se poate obţine $(CF_3)_2SiH_2$, adică o hidrură de siliciu fluormetilată.

Compuşii organometalici ai zincului perfluoralchilaţi, ca de exemplu, C_3F_7ZnJ sînt mult mai stabili decît compuşii Grignard. Ei pot fi folosiţi pentru diverse sinteze.

Compuşii litiului perfluoralchilaţi pot fi obţinuţi printr-o reacţie de dublă descompunere, de exemplu trifluormetillitiu se formează din metilitiu şi iodură de trifluormetil :

$$CF_3J + CH_3Li \rightleftarrows CF_3Li + CH_3J.$$

Aceşti compuşi de litiu reacţionează tot atît de uşor ca şi reactivii Grignard. Este interesant că, compuşii de litiu pot fi utilizaţi la obţinerea compuşilor trifluormetilaţi ai siliciului cu randamente mult mai bune decît reactivii Grignard :

$$CF_3Li + SiCl_4 \rightarrow (CF_3)_2SiCl_2 + CF_3SiCl_3.$$

01—1—002

OBŢINEREA TRIMETAFOSFATULUI METALELOR ALCALINE Procedeul de obţinere a trimetafosfatului de sodiu şi potasiu, constă în amestecarea de NaH_2PO_4 şi KH_2PO_4 încălzite pînă la 100°C (13—60%) cu produsul finit şi prelucrarea acestei mase timp de 20 minute într-un cuptor rotativ la 350...550°C. Ca rezultat se obţine un produs cu 67,8% P_2O_5 total, din care : 99% sub formă solubilă, 0,5% sub formă de metafosfat insolubil în apă şi 0,5% sub formă de pirofosfat acid.

01—1—003

OBŢINEREA TRIOXIDULUI DE CROM Se descrie un procedeu de obţinere a trioxidului de crom din soluţii concentrate de bicromaţi alcalini prin acţiunea acidului sulfuric concentrat, la care se propune următoarea îmbunătăţire :

Cristalele de trioxid de crom sînt spălate cu o soluţie saturată de bicromat alcalin şi apoi încălzite pînă la temperatura de topire. Prin acest tratament, în stratul inferior trece trioxidul de crom pur, iar în cel superior impurităţile. După congelarea topiturii se obţine CrO_3 pur.

01—1—004

PROCEDEU DE OBŢINERE A SULFULUI ELEMENTAR DIN MONOSULFURĂ DE FIER Procedeul de obţinere a sulfului din monosulfură de fier constă în faptul că monosulfura de fier în suspensie apoasă este încălzită sub amestecare într-un vas închis pînă la 110°C. Apoi se barbotează prin suspensie aer sau O_2 şi se menţine temperatura la cel mult 140°C pînă cînd cel puţin 75% din sulful sulfidic se transformă în sulf elementar Presiunea gazului este menţinută la cel puţin 21 kg/cm² Sulful elementar este separat şi îndepărtat din sfera de reacţie din două în două ore. La 120...140°C în condiţii optime de reacţie, randamentul în sulf elementar este de 90%. In cazul unei puternice supraîncălziri, amestecul este răcit pentru a evita oxidarea sulfurii în sulfat de fier. Temperatura este menţinută la 140°C. Evacuarea rapidă a sulfului elementar din sfera de reacţie preîntîmpină pierderile datorite oxidării sulfului în bioxid de sulf.

01—1—005

SINTEZA AMONIACULUI Pentru cinci fabrici de amoniac sintetic (de o capacitate totală de 300 000 t/an) s-a adoptat următoarea schemă de fabricaţie : aerul comprimat pînă la 42 at este separat în elementele componente prin procedeul răcirii adînci ; N_2 gazos se introduce în compresor pentru sinteza amoniacului, după trecerea printr-un schimbător de căldură în contracurent cu aer proaspăt. O parte din N_2 este comprimată la 21 at şi este reprimită în instalaţia de răcire adîncă pentru lichefiere. O_2 este prelevat în stare lichidă la 28 at presiune, trece prin schimbătoare de căldură, este apoi încălzit şi amestecat cu gaz metan comprimat şi încălzit în convertorul de gaz metan, Produsele de oxidare parţială ($CO + H_2$) sînt răcite, preîncălzite în schimbătorul de căldură şi trec împreună cu vaporii de apă adăugaţi în convertorul de CO. Gazul convertit este răcit, purificat de bioxid de carbon cu soluţie de monoetanolamină şi sodă caustică, uscat, răcit prin trecerea printr-un schimbător de căldură şi spălat cu N_2 lichid pentru îndepărtarea adaosurilor de CH_4, CO şi altele.

Amestecul de 3 $H_2 + N_2$ comprimat pînă la ~ 850 at este trimis cu ajutorul injectorului pentru sinteza amoniacului după metoda Casale.

Im două fabrici de amoniac acesta va fi utilizat pentru fabricarea ureei (~ 150 000 t/an). Amoniacul lichid încălzit pînă la ~ 150°C şi CO_2, purificat încălzit pînă la ~260°C sînt trimise cu o presiune de aproximativ 200 at în reactor prin care circulă ulei neutru, conţinînd carbamat de amoniu fin dispersat. Presiunea amestecului care iese din reactor este micşorată în separator pînă la 4,2 at. Din partea inferioară a reactorului, uleiul iese sub formă unei mase în amestec cu soluţia apoasă de uree (apa formată rezultată din reacţie). După separarea amestecului şi concentrarea soluţiei se obţine uree solidă. Carbamatul de sodiu nereacţionat este descompus în separator în amoniac şi bioxid de carbon care sînt reintroduse în circuit.

01—1—006

UN NOU IZOTOP NATURAL AL BERILIULUI Cercetînd cauza radioactivităţii apei de ploaie, s-a putut constata că aceasta se datoreşte prezenţei unui izotop stabil al beriliului $_7Be$, cu greutatea atomică 7. Acest izotop se formează, ca şi tritiul în regiunile superioare ale atmosferei, la o înălţime de circa 11 000 m sub acţiunea razelor cosmice. $_7Be$ se transformă imediat în oxid şi apoi în hidroxid, în straturile mai joase, sub influenţa umidităţii atmosferei. Acest nou izotop radiocativ are un timp de înjumătăţire de 53 zile.

01—1—007

RECUPERAREA ACIDULUI SULFURIC Se descrie un procedeu perfecţionat de îndepărtare a reziduurilor organice din acidul sulfuric epuizat, rezultat în procesul de fabricare a alcoolilor din hidrocarburi nesarutate. Acest procedeu constă în următoarele : acidul sulfuric epuizat, de 35—50% se separă de alcool şi se amestecă cu 1—25% în volum de ulei mineral, care nu reacţionează cu acidul epuizat. La acest amestec se adaugă aproximativ 0,1—2% ulei sulfonat. Amestecul se lasă să se decanteze şi apoi se separă stratul acid, care nu conţine de loc reziduuri organice şi cărbune.

01—1—008

OBȚINEREA UNOR SĂRURI PURE DE URANIU DIN MINEREURI

Procedeul de obținere a U_3O_8 foarte pur constă în descompunerea minereului cu acid azotic, evaporarea la sec și extragerea cu eter a nitratului de uraniu. Soluția eterică se separă de adaosuri prin prelucrarea cu cîteva porții de apă, (cel mult 1% din volumul soluției eterice), iar apoi U_3O_8 se extrage din soluția eterică cu ajutorul cîtorva porții de apă maximum 10% din volumul soluției eterice. La evaporarea la sec, a extractelor apoase reunite, se obține U_3O_8 pur, care prin calcinare la 1 000°C trece în UO_3.

01—1—009

DEȘEURILE INSTALAȚIILOR ATOMICE

Funcționarea reactorului nuclear modern este însoțită de formarea unor cantități considerabile de deșeuri radioactive. In cazul răcirii cu apă a reactorului, datorită iradierii apei cu neutroni, aceasta se încarcă cu izotopi radioactivi. O asemenea apă poate fi scursă numai după scăderea activității izotopilor, pînă la 1 m curie/l. Această scădere a activității se poate atinge prin păstrarea îndelungată a apei în rezervoare speciale. Anumiți izotopi radioactivi (J^{131}, Si^{89}) pot fi separați din apă prin ionizarea sau evaporare. In ultimul caz, trece în reziduu 99,9% din activitatea totală a soluției.

In cazul cînd reactorul este răcit cu aer, se formează izotopi de Ar^{41} (timpul de înjumătățire 110 minute) și o cantitate relativ mică de C^{14} și alți izotopi cu perioadă de decompunere lungă.

O altă sursă de impurificare a aerului din încăperi este praful radiocativ care se formează la prelucrare minereului în laborator. Pentru denocivizarea aerului se utilizează diferite dispozitive de evacuare și de captare a prafului. Reziduurile uscate se îngroapă adînc în pămînt sau se ard pînă la cenușă, Depunerile de substanță radioactivă pe părțile grele ale mașinilor se îndepărtează cu ajutorul unor detergenți speciali sau mecanic cu ajutorul aparatelor de sablat.

01—1—010

PREPARAREA PENTACLORURII DE FOSFOR DIN FOSFOR ROȘU

Din cauza dificultăților care se ivesc la fabricarea pentaclorurii de fosfor din fosfor galben, s-a încercat înlocuirea acestuia cu fosfor roșu, cu rezultate bune. Fosforul roșu se introduce într-un balon cu fund plat, împreună cu tetraclorură de carbon și apoi se barbotează sub agitare, clor gazos, avînd grijă ca temperatura să nu se ridice peste 70°C. Pentru a putea evita accesul umidității aerului, aparatul este racordat la un vas de spălare cu acid sulfuric. Pentaclorura de fosfor obținută se cristalizează la răcire și poate fi obținută prin filtrare. Produsul brut obținut la filtrare, conține cantități mici de oxiclorură de fosfor și 25—40% tetraclorură de carbon. Se purifică prin încălzire în vid pe o baie de apă. Randamentul este de 95,5—98%.

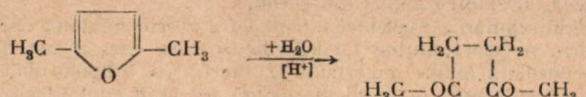
01—1—011

Chimie Organică

DEZVOLTĂRI NOI IN CHIMIA FURANULUI

Nucleul furanic este polifuncțional și ca atare, poate funcționa fie ca eter ciclic fie ca compus dienic, fie ca o substanță aromatică. Deoarece nucleul furanic este mai puțin stabil decît cel benzenic, reactivitatea lui este mai accentuată.

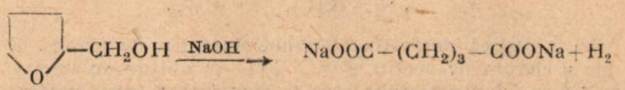
Compușii furanici, ca eteri ciclici pot fi ușor hidrolizați cu ajutorul acizilor, rezultînd compuși 1,4-dicarbonilici. Astfel, din dimetilfuran se poate obține, cu un randament aproape cantitativ, acetonilacetonă :



Dimetilfuran — Acetonilacetonă

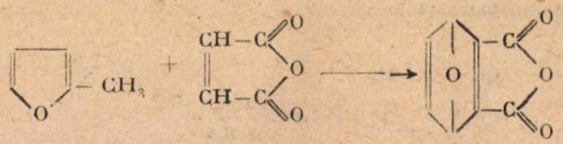
La hidroliza compușilor furanici cu catene laterale nesaturate se pot obține acizi dicetocarbonici sau cetodicarbonici. Dacă compusul furanic conține o grupă aldehidică liberă, atunci compusul carbonilic format nu poate fi, de obicei, izolat din cauza polimerizării și condensării, care are loc simultan, prin formarea rășinilor așa cum este cazul la furfurol.

Prin scindarea nucleului tetrahidrofuranic, substituit în poziție α, cu ajutorul topiturii alcaline se formează acizi dicarbonici alifatici. De exemplu :



Alcool furfurilic — Sarea disodică a acidului glutaric

Din cauza asemănării structurii dienice a nucleului furanic cu butadiena, compușii furanici adiționează compuși olefinici și acetilenici, în poziție 1,4 prin formarea nucleelor biciclice cu o punte de oxigen, ca de exemplu :



Metilfuran — Anhidrida maleică — Aduct

Totuși, compușii filodienici mai slabi decît anhidrida maleică, sau esterii acizilor acetilendicarbonici nu reacționează în mod normal, sau nu reacționează deloc cu compușii furanici. Furfurolul nu reacționează deloc, din cauza prezenței grupei aldehidice negative.

Din cauza naturii aromatice a nucleului furanic, se pot obține ușor compuși nitrofuranici cu ajutorul acidului azotic, în prezența anhidridei acetice. Halogenarea nucleului furanic reușește, de asemenea, ușor. Compușii nitro și cei halogenați ai furanului sînt mai puțin stabili decît derivații benzenici respectivi.

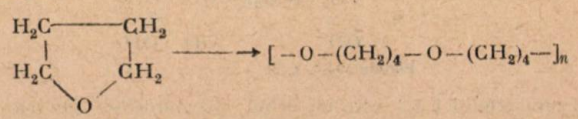
Grupa metilică a α-metilfuranului este mult mai reactivă decît cea a toluenului și se condensează ușor cu aldehide, în prezența urmelor de acizi. Reacția Friedel-Crafts are loc la compușii furanici uneori mai ușor decît la benzen.

La hidrogenarea furfurolului cu catalizatori foarte activi și puțin selectivi, la temperaturi înalte, se obține un amestec de reacție foarte complex. Prin variația condițiilor de reacție și prin folosirea catalizatorilor selectivi, se pot obține însă compuși individuali cu randamente bune.

Prin decarbonilarea catalitică a furfurolului se poate obține furan. De exemplu, se picurează furfurol pe hidroxid de sodiu sau potasiu topit, sau se trec vapori de furfurol peste calce sodată activată cu fier, nichel sau cobalt.

Prin hidrogenarea catalitică a furanului se formează tetrahidrofuran, care poate servi drept materie primă pentru compuși liniari disubstituiți în poziție α, ω. Tetrahidrofuranul este un solvent excelent pentru rășini de clorură de polivinil, cauciuc sintetic, rășini alchidice și esteri ai celulozei. Cu eter, formează ușor peroxizi explozivi.

Tetrahidrofuranul este capabil de a se polimeriza conform reacției :



Se formează produse de polimerizare lichide, viscoase sau solide în funcție de greutatea moleculară a produsului respectiv.

Tetrahidrofuranul poate să formeze în mod similar şi copolimerizate, de exemplu cu oxid de etilenă, oxid de propilenă, acizi dicarbonici sau glicoli.

Prin scindarea nucleului furanic cu ajutorul acidului clorhidric, se poate obţine 1,4-diclorbutan, care este o materie intermediară foarte importantă la fabricarea adiponitrilului Prin reacţia unei molecule de cianură de sodiu cu 1,4-diclorbutan se obţine δ-clorvaleronitrilul, care poate servi la prepararea unor derivaţi bifuncţionali, cu catene mai lungi. Astfel, prin reacţia δ-clorvaleronitrilului cu sulfură de sodiu se formează sulfura de bis-4-cianobutil, din care se pot obţine acizi sau diamine care sînt similare derivaţilor acidului sebacic :

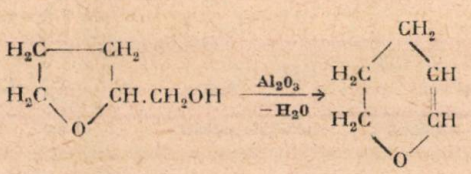
$$Cl-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Cl \xrightarrow{NaCN}$$

$$\xrightarrow{NaCN} Cl-(CH_2)_4-CN \xrightarrow{Na_2S}$$

$$\longrightarrow NC-(CH_2)_4-S-(CH_2)_4$$

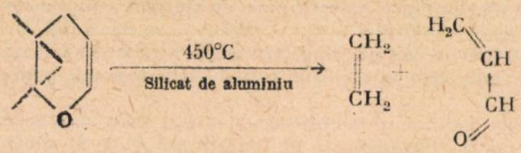
La încălzirea derivaţilor tetrahidrofuranici, cu clorura de zinc şi clorura de acetil, la 60...70°C se obţine un amestec de 1,4 şi 4,1 cloracetaţi, care se transformă prin încălzire cu acetat de potasiu în diacetaţii 1,4-glicolilor respectivi. Prin saponificarea acestor esteri, se pot obţine 1,4-glicoli, care pot servi drept produse intermediare la diverse sinteze.

Un produs de transformare foarte important ai furfurolului este dihidropiranul. Acesta se obţine din tetrahidrofurfurilalcool prin scindarea unei molecule de apă şi lărgirea nucleului heterociclic :



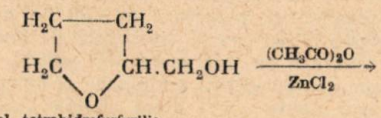
Tetrahidrofurfurilalcool Tetrahidropiran

Dihidropiranul este un compus foarte reactiv, care seamănă, din punct de vedere chimic ciclohexenului şi a unui eter vinilic. La încălzire, se descompune prin formarea acroleinei şi a etilenei :

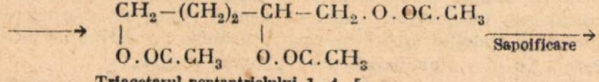


Dihidropiranul poate servi la prepararea 1,5 glicolilor liniari. Metoda este similară celei care serveşte la prepararea 1,4 glicolilor din tetrahidrofuran.

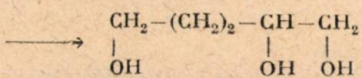
Prin încălzirea alcoolului tetrahidrofurfurilic şi al compuşilor omologi cu anhidrida acetică şi cu cantităţi mici de clorură de zinc la 180...200°C se formează triesterii acidului acetic, care pot fi saponificaţi uşor în 1,4, 5 trioli respectivi :



Alcool tetrahidrofurfurilic



Triacetatul pentantriolului 1, 4, 5.



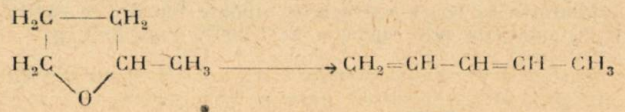
Pentantriol-1, 4, 5.

Pentantriolul 1,4,5 este un lichid asemănător glicerinei, este netoxic şi s-ar putea utiliza în locul acesteia pentru diverse scopuri.

La scindarea eterilor acilici ai alcoolului tetrahidrofurfurilic cu ajutorul acidului bromhidric se formează monohalogenhidrine, care pot fi uşor transformate în aminoalcoolii respectivi.

Acidul piromucic hidrogenat reacţionează similar alcoolului tetrahidrofurfurilic.

Din tetrahidrofurane şi tetrahidropirane se pot obţine direct hidrocarburi dienice. De exemplu, tetrahidrometilfuranul se transformă prin deshidratare, cu ajutorul fosfatului de aluminiu, în piperilen, care este izomer cu izopren :



Piperilen

În mod similar, rezultă butadienă din tetrahidrofuran.

Mai multe metode au fost recent elaborate pentru obţinerea piridinei, piperidinei şi a derivaţilor lor din furfurol, respectiv din alcoolul tetrahidrofurfurilic, care însă nu au în prezent nici o importanţă tehnică.

Obţinerea răşinilor furanice se bazează pe cinci reacţii principale şi anume :

1) condensarea aldehidică (răşini fenol-furfurolice) :

2) formarea legăturilor eterice (răşini furfuroldimetilolureice).

3) formarea punţilor metilenice (răşini pe baza alcoolului urfurilic) ;

4) polimerizare de adiţie (stadiul final al răşinilor pe bază de alcool furfurilic) ;

5) formarea diaminelor şi a acizilor bibazici, care servesc la sinteza răşinilor superpoliamidice.

Relativ nouă este reacţia de formare a răşinilor furfuroldimetilolureice, care se formează în anumite condiţii din alcool furfurilic şi dimetiloluree. Acestea sînt de culoare galben deschisă şi se întăresc la 80...100°C, fiind termorigide. Sînt mai rezistente la apă decît răşinile ureo-formaldehidice şi pot fi folosite în industria lemnului.

01—2—001

CIANAMIDA DE CALCIU CA PRODUS INTERMEDIAR ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Cianamida de calciu se obţine din carbid şi azot la temperatura de 1100°C, conform ecuaţiei :

$$CaC_2 + N_2 - 68 \text{ kcal} \longrightarrow CaCN_2 + C$$

se formează intermediar cianura de calciu :

$$CaC_2 + N_2 \longrightarrow Ca(CN)_2$$

care apoi se transformă, prin descompunere, în cianamidă de calciu.

Formarea cianamidei de calciu are loc mai uşor dacă se adaugă masei de reacţie anumite săruri anorganice, ca de exemplu cloruri. Prin acest adaos, temperatura de reacţie se micşorează şi creşte viteza de reacţie. Prin adăugarea unei cantităţi de 5-100% $CaCl_2$ azotarea carbidului are loc la 700...800°C. Printr-un adaos de cianamidă de calciu deja fabricat la carbid, se poate lucra la temperatura de circa 950°C.

Încercările de azotare directă a carbonatului de calciu conform reacţiei :

$$CaCO_3 + 3C + N_2 \longrightarrow CaCN_2 + 3CO$$

au dat rezultate bune în laborator, însă nu s-a putut realiza încă un astfel de procent în industrie.

Cianamida de calciu se întrebuinţează ca atare în agricultură drept îngrăşământ şi ca herbicid selectiv. În metalurgie a fost propusă desulfurarea fierului, conform reacţiei :

$$FeS + CaCN_2 = Fe + CaS + C + N_2 - 10 \text{ kcal}$$

precum şi la dezoxidarea fierului, avînd în vedere proprietăţile ei reductoare. La nitrurarea oţelului, în amestecuri de cimentare se poate folosi cianamida de calciu în loc de ferocianura de potasiu.

Prin adăugarea sărurilor alcaline la azotarea carbidului, se pot obține cianuri alcaline, obținînd o cianură de sodiu brută, care conține clorură de calciu :

$$CaCN_2 + 2NaCl \xrightarrow{1200°C} CaCl_2 + 2NaCN.$$

Această cianură de sodiu brută se întrebuințează la lesierea minereurilor de aur și argint, la fabricarea acidului cianhidric, a albastrului de fier și a fero —, respectiv fericianurii de potasiu.

Prin acțiunea apei și a bioxidului de carbon se poate obține din cianamida de calciu, cianamida liberă care se transformă în anumite condiții prin adiționarea apei în uree :

$$NC.NH_2 + H_2O \longrightarrow CO(NH_2)_2.$$

Dacă se introduce hidrogen sulfurat într-o suspensie apoasă de cianamidă de calciu, în prezența catalizatorilor, se formează tiouree, care are întrebuințări numeroase, ca de exemplu la fabricarea sulfatiazolului, vitaminei B, acidului tiobarbituric, în industria acceleratorilor de vulcanizare, a lacurilor, rășinilor sintetice, a agenților de impregnare pentru hîrtie și lacuri etc.

La încălzirea mai îndelungată a soluțiilor apoase de diciandiamidă (ușor accesibilă din cianamidă de calciu) se formează guanidina :

$$H_2N.C(=NH).CO.NH_2 + H_2O \longrightarrow NH_3 + CO + H_2N.C(=NH)-NH_2$$

Diciandiamidă — Guanidină

O altă metodă rentabilă de fabricare industrială a guanidinei o constituie adiționarea amoniacului, respectiv a sărurilor de amoniu în soluție apoasă amoniacală :

$$NC.NH_2 + NH_4NO_3 \xrightarrow{NH_4OH} H_2N.C(=NH).NH_2.HNO_3$$

Nitrat de guanidină

Guanidina, respectiv sărurile de guanidină se folosesc ca produse intermediare în industria detergenților, în industria textilă, hîrtie, fotografică, ca insecto-fungicide și ca explozivi.

Cianamida liberă, obținută din cianamidă de calciu, poate fi ușor dimerizată, în soluții apoase, rezultînd diciandiimidă :

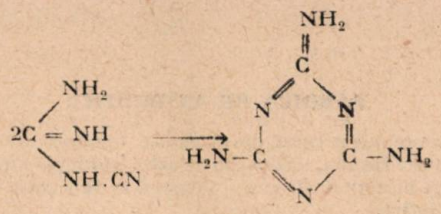
$$2\ NC.NH_2 \longrightarrow HN=C(NH_2)-NH.CN$$

Diciandiamida se transformă în soluție acidă în prezența catalizatorilor, în diciandiamidina (guaniluree) ;

$$H_2N-C(=NH)-CO-NH_2$$

Diciandiamida este un produs intermediar pentru o serie întreagă de produse industriale, ca de exemplu medicamente acceleratori de vulcanizare, mase plastice, agenți de impregnare, produse auxiliare în industria textilă (fixator pentru coloranți) agenți pentru ignifugare , ca stabilizatori pentru nitroceluloză, uleiuri, săpunuri și clorura de polivinil și la prepararea sărurilor guanidinei și a biguanidinei nesubstituite și substituite.

Unul dintre produsele cele mai importante care se poate obține din diciandiamidă este melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazină). Sinteza melaminei din diciandiamidă are loc în prezența amoniacului (sau chiar și fără amoniac), la temperaturi și presiuni ridicate :



Mecanismul exact al reacției este încă necunoscut. Prezența unor diluanți inerți în amestecul de reacție este de multe ori avantajoasă. Melamina servește drept materie primă, respectiv produs intermediar, pentru mase plastice, rășini sintetice, lacuri, adezivi, produse auxiliare pentru industria textilă și de hîrtie, pentru tananți etc.

Este foarte important, că țesăturile de bumbac și de mătase artificială impregnate cu rășini metilol-melaminice devin nesifonabile. Calitatea hîrtiei tratate cu emulsii de rășini melaminice este mult îmbunătățită și în special rezistența la tracțiune în stare umedă.

01—2—002

OBȚINEREA CICLOOCTATETRAENA Ciclooctatetraena se obține prin încălzirea C_2H_2 la 50... 150°C într-un solvent organic în prezența unui catalizator,de exemlpu un compus al nichelului (cianură anhidră sau tiocianat, sau un complex cu β-dicetonă sau β-cetoeter), Co, Cu, Zn, sau Mn cu adaos de oxid, hidroxid sau carbonat de calciu, bariu, stronțiu, magneziu, zinc sau litiu, în special LiOH, în proporție de 0,01—0,1 % din greutatea solventului.

În 10 litri de tetrahidrofuran, 120 g Ni $(CN)_2$ și 3,5 g LiOH se barbotează N_2, se introduce C_2H_2 pînă la presiunea de 15 at, se încălzește la 65° pînă la scăderea presiunii la 10 at. Introducerea C_2H_2 se repetă de două ori, apoi masa este răcită și filtrată, obținîndu-se un lichid care conține 3 kg ciclooctatetraen, 0,5 g dimeri ai ciclooctatetraenei, 1,5 kg derivați solizi ai ciclooctatetraenei și 1 kg rășini. Procedeul poate fi realizat ca o fabricație continuă.

01—2—003

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA PERCLORETILENEI Procedeul de obținere a percloretilenei constă în faptul că amestecul de gaze de CH_4, Cl_2 și CCl_4 drept diluant (proporția molară Cl_2 : CH_4 = 2—6, CCl_4 : CH_4 = 0,5—5) se trece în zona de reacție la o temperatură de peste 500°C ; temperatura este inferioară acelei la care are loc descompunere CH_4 în lipsa catalizatorului de clorurare. După aceea, percloretilena este separată prin amestecul de reacție. In exemplul prezentat, proporția molară este Cl_2 : CH_4 = 2,5—4, proporția CCl_4 : CH_4 = 2—4, temperatura este 500...600°C.

01—2—004

CLORURAREA METANULUI ÎN FAZA GAZOASĂ Un amestec de CH_4 și Cl_2 în proporții molare 1 : 3,6—1 : 4 (de preferință 1 : 3,7—1 : 3,9) este trecut la 300...370°C (de preferință la 340...360°C) cu o viteză (calculată pentru temperatura dată de reacție pentru volumul reactorului ales) de 30—300 mm/s peste suprafața unui catalizator cu o granulație de 60—100 ochiuri, menținută în stare fluidizată de substanțele reactante și produsele de reacție. Din produsele de reacție se separă CCl_4 și C_2Cl_4. Drept catalizator se poate utiliza antraeit mangalul, silicatul de aluminiu sintetic, gel de silicat de aluminiu ,silicagel și pămînt fuller.

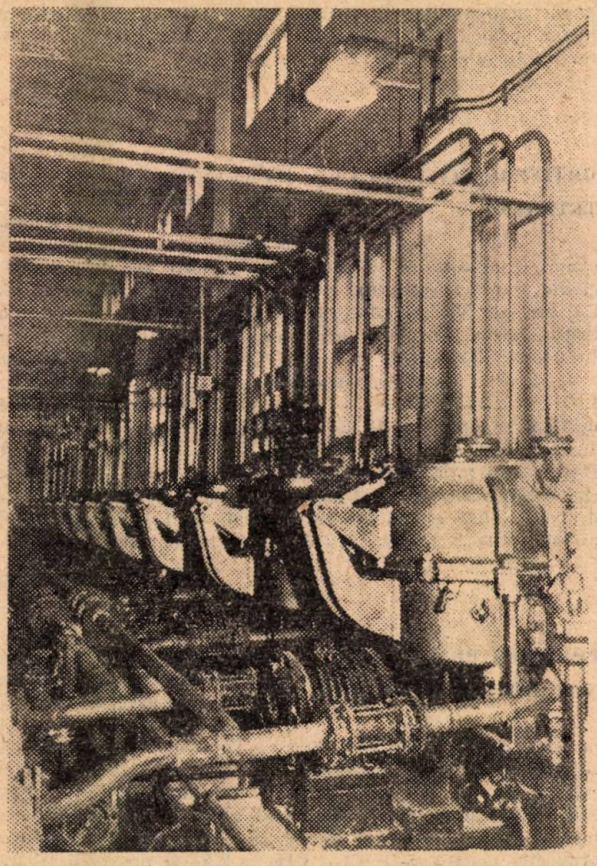
01—2—005

FABRICA DE ANTIBIOTICE

In întîmpinarea celui de al doilea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn, industria noastră chimică a înregistrat un nou și însemnat succes — intrarea în funcțiune a fabricii de antibiotice.

In prima decadă a lunii decembrie, prima șarjă de penicilină romînească a fost elaborată, întrunind toate calitățile cerute de farmacopeele internaționale, atît în ceea ce privește activitatea biologică, cît și celelalte calități terapeutice și fizico-chimice.

Fabrica de antibiotice este una din expresiile tipice ale ajutorului frățesc pe care ni-l acordă Uniunea Sovietică, a colaborării dintre noi și Marea Țară a Socialismului.



Bateria de extractoare

Proiectele de bază ale fabricii au fost făcute în Uniunea Sovietică, iar cea mai mare parte a utilajului poartă marca uzinelor de utilaje chimice din Penza, a uzinei Comsomoleț, a uzinei Frunză, etc.

De asemenea, o contribuție prețioasă la construirea fabricii și punerea ei în funcțiune, au adus institutul nostru de proiectări „IPROCHIM", institutul de cercetări antibiotice ICAB, fabrica de utilaje chimice „Progresul" din București, Uzinele Mao Tze Dun și Virola.

Proiectele și utilajul au fost făcute după cele mai noi principii tehnologice în materie de antibiotice din experiența de fabricație și literatură. Pînă la ultimele lovituri de ciocan s-au făcut modificările apărute în literatură.

La punerea în funcțiune a fabricii, o brigadă de specialiști sovietici, în frunte cu tov. Barmencov, laureat al Premiului Stalin, ing. Marakovschi, ing. Lebedeev, etc. alături de muncitorii, inginerii și tehnicienii întreprinderii de montaj MONCHIM, de cei ai trustului 14 Construcții și Instalații, de cei ai fabricii, specializați în URSS sau la Institutul nostru de Antibiotice, au adus o contribuție însemnată, concretizată de faptul că încă de la primele probe tehnologice s-a obținut o penicilină de calitate superioară, instalațiile corespunzînd.

Fabrica de antibiotice este înzestrată cu o serie de utilaje noi, extra moderne, cum sînt extractoarele sovietice SAJ, cu un randament ridicat și o mare productivitate.

Noua unitate este pe drept cuvînt o bijuterie a industriei noastre chimice. Arhitectonica generală a fabricii, halele de fabricație îmbrăcate în faianță și de o curățenie exemplară, personalul tehnic și de deservire îmbrăcat în alb, nenumărate laboratoare de control, utilate cu cea mai modernă aparatură, îți dau impresia că te afli în cel mai modern institut de cercetări și nu într-o fabrică.

Fabricația antibioticelor este o fabricație complexă și de o răspundere foarte mare în ceea ce privește calitatea produsului obținut. De aceea și personalul tehnic al fabricii și mijloacele de control sînt foarte complexe. In fabrică lucrează ingineri chimiști, chimiști, microbiologi, micologi, farmaciști, medici, biologi, zootehnicieni. Aceasta în afară de personalul tehnic de deservire a aparaturii și de cel al sectorului de utilități.

Procesul de fabricație comportă 3 mari faze: creșterea ciupercii producătoare de penicilină, extragerea penicilinei printr-o serie de procedee chimice și fizice, dozarea și ambalarea.

Pe tot acest parcurs, laboratoarele fac nenumărate controale. In prima fază se controlează sterilitatea șarjei printr-un control microscopic; printr-un control chimic se cercetează dacă ciuperca produce sau nu antibiotic; din două în două ore se face controlul condițiilor tehnologice de lucru.

In cea de a doua fază se controlează permanent valoarea *p*H-ului, a temperaturii, a puterii de extracție a solvenților, proporțiile substanțelor cu care se face extracția.

In cea de a treia fază controlul este foarte sever. Se controlează sterilitatea produsului, puritatea și activitatea penicilinei, limpezimea soluției, pirogenitatea, toxicitatea.

Probele se fac pe iepuri și șoareci albi după prescripții foarte stricte. Lotului de animale de experiență i se oprește masa cu 8 ore înainte de inoculare iar cu trei ore înainte i se ia temperatura din oră în oră. După injectare se ia iar temperatura din oră în oră, timp de trei ore. Dacă variația de temperatură este mai mică de jumătate de grad, produsul este bun. Dacă variația temperaturii depășește 1/2 grad, operațiunea se repetă pe un număr dublu de animale. In cazul în care temperatura continuă să fie mai mare de 1/2 grad, șarja este rebutată.

Odată cu intrarea în funcțiune a fabricii de antibiotice, în afară de penicilină injectabilă, se va pune la dispoziția oamenilor muncii o serie de produse pe bază de penicilină, a căror proces tehnologic a fost pus la punct de către Institutul de Antibiotice: procainpenicilină tablete, dipenicilină și siropul de penicilină.

In anii viitori, fabrica de antibiotice va produce streptomicină, aureomicină și alte antibiotice. **C.T.**

COMUNICĂRILE ACADEMIEI R.P.R.

Ca urmare a hotărîrii Prezidiului Academiei R.P.R. ca să se țină în mod regulat, bilunar, ședințe de comunicări, înregistrăm aci lista comunicărilor mai importante ținute în ultimul timp:

28 octombrie 1955:

1. *C. D. Nenițescu, Viorica Ioan* și *Lucian Teodorescu*: „Mecanismul de alchilare a nucleului aromatic. Alchilare cu benzensulfonați de alcooli primari și secundari".

2. *L. Balogh* (Tg. Mureş): „Schimbările proprietăţilor coloidale ale solurilor de lecitină sub acţiunea oxgenului".
3. *M. Sternberg*: „O metodă de dozare colorimetrică a acidului penicilic".
4. *E. Macovschi* şi *L. Botoşăneanu*: „Acţiunea lecitinei asupra pătrunderii novocainei prin membrană lichidă apă-alcool isoamilic"

28 noembrie 1955:

1. *I. Reichel* şi *R. Palea* (Timişoara): „Contribuţii la cunoaşterea componenţei galbene şi la utilizarea sistemelor benzidinice drept componenţă de separare în sinteza coloranţilor azoici".
2. *I. Dick* şi *F. Mihai* (Timişoara): „O metodă rapidă pentru dozarea cadmiului".
3. *D. Totoescu*: „Presiunea osmotică şi teoria soluţiilor".
4. *Kehaian V. Henri*: „Studiul general al echilibrului protolitic cu aplicaţie la construcţia acizilor borici".

19 decembrie 1955:

1. *C. D. Nenițescu* şi *Şerban Ţiţeica*: „Despre o relaţie între punctele de topire şi numărul de atomi de carbon în seria parafinelor normale superioare".
2. *C. D. Nenițescu* şi *M. Avram*: „Despre amfi-fluorochinonă"
3. *C. D. Nenițescu, M. Avram* şi *El. Şliam*: „Despre reducerea 5—nitro uracilului cu ditionit de sodiu".
4. *N. Moldovanu*: „Acţiunea anticholinesterazică a unor săruri cuaternare de amoniu".
5. *C. Selariu*: „Activitatea fosfatazelor din serul sanguin al cîinilor intoxicaţi cronic cu nitrat de plumb.

DIN LUCRĂRILE INOVATORILOR NOŞTRI

In cinstea celui de al doilea Congres al Partidului, la Casa de Cultură a Sindicatelor s-a deschis la 5 decembrie 1955 „Expoziţia inovatorilor din întreprinderile capitalei" organizată de Filiala Regională A.S.I.T. şi Consiliul Sindical Orăşenesc, sub îndrumarea Comitetului orăşenesc de partid cu concursul Ministerelor şi al Oficiului de standarde şi invenţii.

La diferite standuri au fost expuse un număr de circa 700 inovaţii care reprezintă o parte însemnată din roadele muncii creatoare a inovatorilor bucureşteni, realizate în cursul anului 1955.

Dintre aceste exponate, un număr de peste 60 au constituit standul Ministerului Industriei Chimice.

Inovaţiile prezentate de M.I.Ch. au fost urmărite cu un deosebit interes de numeroşii vizitatori, din care un număr însemnat a fost constituit din muncitorii, tehnicienii şi inginerii din întreprinderile chimice, care şi-au manifestat dorinţa să aplice şi în întreprinderile lor o serie din aceste inovaţii.

Inovaţii interesante au fost prezentate de U.D.I., ICECHIM, Intreprinderea de coloranţi „Spic", Anticorosivul, MONCHIM, ICAB, etc.

Numeroşi tehnicieni s-au oprit în faţa refractometrului diferenţial continuu, prezentat de U.D.I. (inovaţia tov. ing. *Spirescu Gh.* şi *Marinescu Şerban*). Cu acest refractometru se pot separa cele mai înguste fracţiuni în decursul distilării, pe baza diferenţei îndicilor de refracţie. Aparatul se montează direct pe coloana de distilare şi permite determinarea continuă a indicilor de refracţie a distilatului şi deci separarea fină a fracţiunilor care prezintă o diferenţă de indici $\geqslant 0{,}00015$.

Prototipul a funcţionat la U.D.I. şi a dat rezultate bune în separarea fracţiunilor diferind între ele cu cel puţin $1-2.10^{-4}$.

Avantajele acestui refractometru sînt multiple: cu ajutorul acestui aparat determinarea lichidului de refractie devine un procedeu de control, reprezentînd un mijloc nou în analiza fizică. Inlocuieşte în domeniul proceselor de distilare refractometrul Abbé, produs de import, cu preţ ridicat. Se poate folosi la distilări în vid şi la presiuni de 2—3 at. Simplitatea aparatului şi preţul de cost scăzut, fac posibilă fabricarea lui în serie.

Sistemul de agitare prin cîmp electromagnetic a fost mult apreciat de chimiştii care lucrează în laboratoare şi o mare parte din ei şi-au manifestat dorinţa să aibă un exemplar similar în laboratorul în care lucrează.

In interiorul unei mese de laborator, acoperită cu faianţă respectiv unei cutii cu capac metalic, se montează un electromotor, la care este cuplat un magnet. Prin crearea unui cîmp electromagnetic rotativ, se transmite prin fundul unui pahar de laborator mişcarea de agitare.

Sistemul poate fi iluminat în aşa fel, încît se poate face o apreciere exactă a virajului; în cazul titrărilor, se poate obţine o viteză reglabilă de agitare printr-un reostat şi prin montarea unui reşou electric în interior se poate obţine temperatura necesară. (Inovatori tov. *Acasandrei Gh.* şi chimist *Iancu S.* de la U.D.I.).

O lampă cu bec de infraroşii (Inovatori tov. *Goldenberg* şi *Protopopescu* de la U.D.I.) rezolvă problema determinării rapide şi exacte a umidităţii substanţei.

Inovatorul Dr. *O. Frehden* de la U.D.I. a prezentat o serie de aparate de laborator, dintre care un aparat de sticlă pentru determinarea exactă a curbelor de distilare a substanţelor toxice şi volatile. Acest aparat previne pierderile de fracţiuni uşor volatile în atmosferă, care împiedică controlul precis al analizelor şi nu impurifică atmosfera de gaze toxice. Tot în aceiaşi uzină, prin aplicarea inovaţiilor în fabricarea hidrazinei, s-a obţinut o creştere considerabilă a producţiei şi o scădere apreciabilă a preţului de cost. Un grafic expus ilustrează perfect acest lucru.

Faţă de vechiul proces tehnologic, în noul proces tehnologic se obţine o producţie de 600% şi un preţ de cost de 687 lei/kg faţă de 1500 lei/kg.

Printre lucrările cele mai importante prezentate la expoziţia de inovaţii în anul 1955, se numără piesele şi aparatele din grafen.

Acest material care este o răşină fenolformaldehidă cu adaos de grafit, a soluţionat problema materialelor antiacide, a căror lipsă era mult resimţită de industria noastră chimică.

In locul oţelurilor antiacide din import, sîntem capabili astăzi să facem piese şi aparate din grafen, cu propriile noastre resurse şi să putem înlocui astfel o bună parte din oţelurile antiacide care erau importate la preţuri foarte ridicate. La standul M.I.Ch. numeroşi vizitatori s-au oprit în faţa aparaturii din grafen din care s-au prezentat cîteva exponate ca: un răcitor în cascadă folosit la răcirea acizilor. Inlocuieşte răcitoarele confecţionate din oţel special, care se importau. (Inovator *Vică Stoica*, Laureat al Premiului de Stat şi colectivul de la Anticorosivul).

Un turn de absorbţie a acidului clorhidric (Inovatori: dr. ing. *Moldovan I.*, prof. ing. *Nicolau M.*, ing. *Löbel M.*, ing. *Sturza* I. şi *Stoica V.*), înlocuieşte instalaţiile din cuarţ.

O pompă antiacidă din grafen (Inovator *Stoica V*). Pompa este acţionată cu motor electric la 1400 rot/min = = 6 m^3/h şi 8 m col. de apă, la 2800 rot/min = 14 m^3/h şi 22 m col. apă. Are statorul executat din două părţi: corp şi capac din grafen, împreunate cu ajutorul a două plăci din oţel bachelitizat.

O serie de bunuri de larg consum au fost apreciate de vizitatori. Astfel, colectivul de inovatori condus de ing. şef *Al. Iosif* de la Uzina de Coloranţi „Spic" a prezentat şi în acest an o nouă şi variată gamă de coloranţi, care îmbogăţesc paleta de coloranţi indigeni, eliminînd în mare parte importul şi creînd economii serioase de devize.

Printre noii coloranţi se enumeră:

— Bordo acid A, bordo direct A, crizofenina, diamin catechin R, negru direct L, portocaliu acid strălucitor pentru lînă, albastru direct FF, brun direct 3G şi brun de sulf 3R.

Dintre aceştia, negru direct L are o foarte bună rezistenţă la lumină şi excelentul colorant galben, crizofenina cu rezistenţe serioase, destinat în mare parte exportului, au fost fabricaţi pentru prima dată în ţară.

Un nou bun de larg consum este săpunul de rufe utilizînd acizi graşi sintetici, obţinuţi prin oxidarea parafinei, în loc de grăsimi naturale. (Inovator conf. *Drimuş I.* şi colectiv).

Colectivul format din ing. *Mihail R., Corlăţeanu P.* şi *Istrătoiu R.*, a făcut pentru prima dată în ţară fire vinilice preparate din clorură de polinivil plastifiată.

Acelaşi colectiv a expus şi plăci de patefon din copolimer de clorură de vinil, cu acetat de vinil care înainte se fabricau din material adus din import *) şi în colaborare cu ing. *Huch A.* au rezolvat problema sudării materialelor plastice cu curenţi de înaltă frecvenţă. La stand au fost expuse o serie de obiecte de larg consum sudate cu curenţi de înaltă frecvenţă.

Economii importante se realizează prin recuperarea deşeurilor de piele plastifiate cu vinacetat E. P. „emulsie plastifiată de poliacetat de vinil". Se creează astfel un înlocuitor de piele pentru ghiozdane. (Inovaţia ing *Costescu D.* şi ing. *Mateescu M.* de la ICECHIM).

O mare importanţă prezintă fabricarea pentru prima oară în ţară a unui izolator perfect termic şi acustic, pe bază de răşină uree formaldehidă, folosit la frigidere, vapoare (dr. *Gavăt I.* şi ing. *M. Mateescu*).

Inovaţia privitoare la confecţionarea mănuşilor de protecţie din alcool polivinilic plastifiat cu glicerină şi furfurol, pe linie de protecţia muncii, rezolvă o problemă importantă avînd în vedere că aceste mănuşi sînt rezistenţe la solventii organici. (Inovatori ing. *Costescu D., Mateescu M.* şi dr. *Oprescu*).

De asemenea, au mai fost expuse o serie de produse făcute pentru prima oară în ţară. Dintre acestea amintim:

Mersolaţi din petrol lampant, folosiţi ca emulgator la polimerizarea clorurii de vinil şi prepararea detergenţilor. (Inovatori: dr. *Gavăt I.*, ing. *Sorin M.*, ing. *Canelis*, de la ICECHIM).

Cianamida de plumb, pigment cu proprietăţi anticorosive folosit pentru vopsirea obiectelor din fier. Înlocuieşte miniul de plumb avînd putere de acoperire mai mare ca acesta. (Inovatori ing. *Süszer A.* şi ing. *Harati I.* ICECHIM).

Extractul tanant din conuri de molid a condus la folosirea unei materii prime de care dispunem din abundenţă şi care era complet neglijată la noi. (Inovatori: ing. *Süszer A.*, ing. *Alexandrescu G.* şi ing. *Gane S.*).

Dipenicilina, derivat foarte important al penicilinei a fost obţinut cu ajutorul diclorhidratului de *N N'* dibenzil-etilendiaminei (inovatori dr. *Miss A.*, chimist *Sternberg M.* şi *Beniş B.* de la ICAB).

Penicilinaza, preparat care serveşte la controlul tratamentului cu penicilină al bolnavilor şi la controlul sterilităţii produselor conţinînd penicilină. A fost preparat cu un germen nou, izolat în laborator după tehnica culturilor agitate, de colectivul condus de dr. *Bianu S.* de la ICAB.

Economii serioase au fost obţinute prin valorificarea diferitelor reziduuri şi deşeuri. Astfel, prin utilizarea reziduurilor de la distilarea acizilor graşi sintetici, ca lianţi pentru miezuri de turnătorie, se realizează economii anuale de 1 450 000 lei .(Inovatori ing. *Pop N.* şi colectiv de la Staţia Ex. Chimică nr. 3).

De asemenea, se realizează economii prin reducerea în circuitul economic a prafului de zinc electrolitic, rezultat ca deşeu în reducţiile organice de la fabricarea benzidinei şi congalitei (Inovatori: ing. *Creangă O.*, ing. *Ropceanu F.* ing. *Comişel L.* şi ing. *Marcu* de la ICECHIM).

Deosebit de importantă este inovaţia privind valorificarea leşiilor reziduale din industria sodei calcinate, care conţin circa 100 g/l clorură de calciu. (Inovatori: ing. *Kalman A.*, ing. *Peteu I*, ing. *Sturza I.*, ing. *Potop P.* de la ICECHIM), şi recuperarea galbenului de crom din deşeurile de sulfat de sodiu, de la fabricarea cromatului (Inovatori: ing. *Baltag I.* şi *Preda V.*).

Acestea sînt numai o parte din noile realizări care au fost expuse la standul Ministerului Industriei Chimice, dar ilustrează în deajuns posibilităţile pe care le au chimiştii noştri de dezvoltare continuă a cercetărilor ştiinţifice şi extindere a tehnicii noi.

Ing. **Smaranda Ianculescu**

*) Dintre caracteristici se remarcă incasabilitatea şi faptul că permit înregistrarea pe lungă durată (27 minute).

Prof. AUREL IONESCU

La 25 octombrie 1955, s-a împlinit un an de la încetarea din viaţă a regretatului prof. Aurel Ionescu din Cluj.

Născut la 26 septembrie 1902 la Iaşi, prof. A. Ionescu şi-a început studiile secundare la liceul din Galaţi. Din 1921 a urmat cursurile facultăţii fizico-chimice şi secţia de fizică la Universitatea din Bucureşti. Încă din facultate prof. A. Ionescu a lucrat la Laboratorul Central în calitate de chimist, mai tîrziu a organizat acest laborator, unde a funcţionat apoi ca director.

In 1925 A. Ionescu a fost numit asistent la Universitatea din Bucureşti la catedra de acustică şi optică. Studiile de specialitate le-a urmat la Paris între anii 1931 şi 1933. Acolo a lucrat cu prof. Perrin şi este primul care a aplicat la noi mecanica cuantică la interpretarea spectrelor moleculare, cercetînd în special spectrele bioxidului de sulf şi ale sulfurii de carbon. In anul 1933 a obţinut titlul de doctor în ştiinţele fizice de la Sorbona cu calificativul „foarte onorabil".

Intors în ţară continuă să se ocupe cu probleme de spectrografie, iar în anul 1942 este numit conferenţiar la catedra de chimie fizică a Universităţii din Bucureşti. In anul 1943 ocupă în urma unui concurs locul de profesor universitar de chimie fizică la facultatea de ştiinţe din Cluj, refugiată pe atunci la Timişoara. Revenind la Cluj şi înconjurat de cercetători tineri şi entuziaşti, prof. A. Ionescu îi îndrumă pe aceştia, în cadrul filialei Academiei, pe calea cercetărilor ştiinţifice legate de cerinţele economiei naţionale şi a dezvoltării industriei în tara noastră. El a desfăşurat între anii 1951—54 o activitate extrem de rodnică.

Lucrările sale în domeniul chimiei ca: „Cercetări cinetice asupra hidrolizei autocatalitice a esterilor" „Acţiunea ultrasunetului asupra hidrolizei formiatului de etil", „Cercetări asupra echilibrului soluţiilor binare prin măsurători de puteri inductoare specifice" şi în deosebi „Cercetări asupra descompunerii electrice a metanului", alternează cu lucrări din domeniul electrotehnicii şi al electronicii industriale. In domeniul fizicei prof. A. Ionescu conduce lucrările în problema separării amestecurilor gazoase prin difuzie şi antrenare cu vapori, se ocupă de construirea unui spectrometru de mase cu separator de înaltă frecvenţă pentru analiza gazelor şi automatizarea proceselor în fază gazoasă, precum şi un spectrograf pentru studiul pămînturilor rare.

Acestea sînt numai o mică parte a problemelor care l-au preocupat şi de care s-a ocupat prof. A. Ionescu. Intreaga activitate a secţiei de fizică a Academiei R.P.R. filiala Cluj poartă încă pecetea neobositei sale activităţi. In cursul carierei sale universitare prof. A. Ionescu a publicat douăzeci de lucrări în revistele de specialitate din ţară şi Franţa.

In strînsă colaborare cu Ministerul Industriei Chimice şi ICECHIM-ul prof. A. Ionescu s-a ocupat personal de punerea în funcţiune a staţiei pilot pentru prepararea electrotermică a acetilenei din gaz metan, precum şi de o serie de probleme în strînsă legătură cu această temă. Răspunzînd în totdeauna chemărilor adresate el a fost pentru toţi cei cu care a lucrat un nepreţuit colaborator.

Apreciind just eforturile depuse de prof. A. Ionescu în dezvoltarea economiei naţionale şi a realizării planului de Stat, Guvernul R.P.R. i-a acordat „Medalia pentru merite deosebite în muncă", „Premiul de Stat pentru Ştiinţă şi Tehnică cl. I pe anul 1952", „Ordinul Muncii cl. I." pentru activitatea ştiinţifică depusă în anul 1954, precum şi medaliile „A V-a aniversare a R.P.R." şi „Forţele Armate ale R.P.R. a X-a Aniversare".

Moartea prof. A. Ionescu survenită acum un an în mod aşa de neaşteptat, în urma unui atac de inimă, a lăsat un mare gol în rîndurile oamenilor de ştiinţă din tara noastră.

In anul care s-a scurs de la moartea sa, majoritatea lucrărilor iniţiate de dînsul au fost terminate sau sînt într-o fază foarte avansată, în special problema cracării gazului metan în arc electric.

Prof. Aurel Ionescu nu mai este printre noi, dar activitatea noastră zilnică şi rezultatele pe care le obţinem pe calea arătată de dînsul, ne amintesc mereu de marea sa personalitate.

Ing. **Hăngănuţ Marius**
Laureat al Premiului de Stat

CHIMIA IN INDUSTRIA PETROLIFERĂ MODERNĂ

Sub acest titlu sînt prezentate în revista „Erdöl und Kohle" nr 4 din aprilie 1955 perspectivele deschise chimizării fracțiunilor de țiței, prin aplicarea industrială a procedeului platforming.

Este cunoscută de multă vreme acțiunea catalitică a platinei în reacțiile de izomerizare, dehidrogenare, dehidrociclizare și desulfurare a hidrocarburilor saturate (parafine și naftene).

Procedeul a căpătat o importanță mare, mai ales în urma cerinței crescînde de combustibili lichizi cu cifră octanică ridicată și de hidrocarburi aromatice necesare industriei chimice.

În anul 1949 s-au pus în funcțiune, pe baza procedeului platforming instalații industriale de mare capacitate.

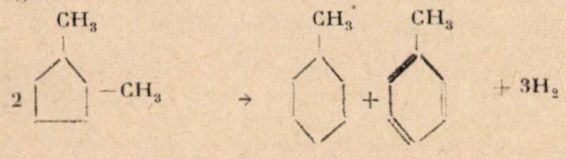
Vom prezenta avantajele acestui procedeu în obținerea hidrocarburilor aromatice de mare puritate și cu randanente superioare.

Procedeul platforming presupune o serie întreagă de reacții chimice cu viteze variabile a căror desfășurare depinde de materia primă și de condițiile de lucru.

Catalizatorul de platină asigură o perioadă de funcționare îndelungată datorită faptului că evită depunerea de cărbune, chiar în condiții în care aceasta ar fi termodinamic favorizată.

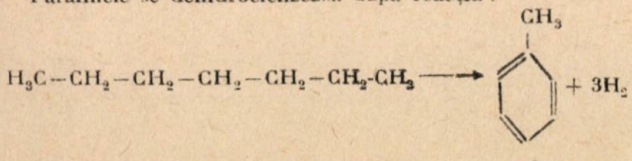
Ca urmare, regenerarea este mai rară și se apreciază la 4% din timpul total de funcționare. În general se obțin 22 tone produs de 1 kg catalizator și se citează cazul unei instalații care a funcționat 2 ani fără regenerări sau recuperări de orice fel, prelucrînd 80 tone material pe kg. de catalizator.

Categoriile de reacții chimice care constituie procedeul platforming au fost indicate anterior. Din materia primă introdusă în proces, aromatele rămîn neschimbate: olefinele fiind în cantitate redusă în fracțiunile de distilare primară a țițeiului, nu afectează procedeul (ele se hidrogenează parțial), naftenele și parafinele reacționează. Una din reacțiile principale care au loc este convertirea la aromate a ciclohexanului și a alchilderivaților săi; de exemplu din metilciclohexan, în condiții normale de lucru, trecut peste un catalizator de platin, rezultă 91,5% toluen, 7,8% metilciclohexan nereacționat și 0,9% diferite alte produse. De asemenea, naftenele cu ciclu de C_5 se transformă în aromate prin izomerizare și dehidrogenare simultană:



1—2 dimetilciclopentan metilciclohexan toluen

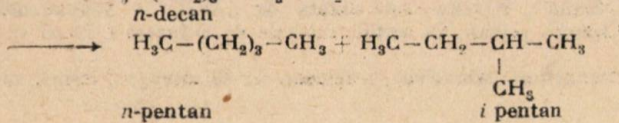
Parafinele se dehidrociclizează după reacția:



n—heptan toluen

Randamentele de conversie ale unei fracțiuni se pot urmări în tabela 1.

O altă reacție care trebuie luată în considerație este scindarea parafinelor la izomeri inferiori saturați, de exemplu:



n-pentan *i* pentan

Aceasta explică creșterea procentului de parafine în conversia reprezentată în tabela 2.

Apariția izomerilor inferiori explică scăderea temperaturii de începere a distilării, iar îmbogățirea în aromate, creșterea punctului final de fierbere.

Tabela 1

	Materia primă	Produse de platforming		
		Exper 1	Exper 2	Exper 3
Compoziția (în %) greutate				
parafine	63,3	—	—	—
naftene	20,8	—	—	—
aromate	15,9	51,0	51,0	56,4
Proprietăți (temp. de fierbere °C)				
inițial °C	133	57	52	54
final °C	192	206	208	213
Bilanț de aromatice total (în greutate % din materia primă)	—	44,1	43,6	46,6
Din materia primă (% greutate)	15,9	15,9	15,9	15,9
Produse noi (%greutate din materia primă)	—	28,2	27,7	30,7

Tabela 2

Date analitice	Materia primă	Produs de platforming.
Curba de fierbere (%vol. °C) punct inițial.	89	39
10	111	65
30	125	97
50	136	121
70	148	140
90	163	162
punct final	183	191
Tensiunea de vapori Reid	0,1	0,6
Parafine %	43,8	53,0
Olefine %	1,1	0,9
Naftene %	47,5	10,3
Aromate %	7,6	35,8
Sulf %	0,025	0,002

Proba de mai sus a fost efectuată în condiții favorabile obținerii unui combustibil cu cifră octanică superioară; reacția nu a fost condusă în vederea obținerii de aromate în special.

Pentru obținerea aromatelor se aleg fracțiuni bogate în naftene, dar pot fi folosite și fracțiuni parafinice.

Este importantă însă pregătirea materiei prime, printr-o fracționare netă și atentă; nu se utilizează în nici un caz benzine cu limite de fierbere mult distanțate.

Pentru obținerea benzenului se utilizează fracțiunea cu domeniul de fierbere între 65...90°C, formată în special din compuși C_6 (parafine, metilciclopentan, ciclohexan).

Pentru toluen se ia fracțiunea care distilă între 85...105°C, formată din parafinele C_7, dimetilciclopentan, metilciclohexan. Pentru xilen se utilizează fracțiunea 105...140°C, formată din hidrocarburile C_8 și superioare. La producerea aromatelor se obține și ceva benzină de bună calitate, ușor separabilă prin metode chimice, de exemplu prin extracție cu soluție apoasă de dietilenglicol (procedeul „Udex"). Se

poate obține benzen și toluen de platforming cu interval de fierbere de 1°C și cu conținut de maximum 0,1 % nearomate. Procedeul platforming devine cu atît mai interesant datorită faptului că din procedeu rezultă și o cantitate de 60—30 m^3 hidrogen pe litru de hidrocarburi.

Aromatele necesare industriei chimice obținute prin conversie catalitică a produselor petrolifere, substituiesc din ce în ce mai mult pe cele obținute ca produse secundare la cocsificarea cărbunilor.

Ing. I. C.

ALEXEEVSKI E. V., GOLȚ R. K., MUSAKIN A. P.

Analiza cantitativă

(trad. din limba rusă), Editura Tehnică, București, 1955.

Chimia analitică cantitativă folosește mai multe metode de analiză între care cele mai importante sînt: analiza gravimetrică, analiza volumetrică, analiza electrochimică, analiza gazelor, metodele optice de analiză și în sfîrșit, metodele bazate pe folosirea altor proprietăți fizice și chimice ale substanțelor. Toate aceste metode sînt studiate în amănunt în lucrarea autorilor E. V. Alexeevski, R. K. Golț și A. P. Musakin, tradusă recent în limba romînă după ediția IV rusă.

Această lucrare este un manual adresat studenților de la facultățile de chimie, dar prin conținutul ei, cartea poate fi utilă tuturor chimiștilor care activează în laboratoarele de cercetări sau de uzină deoarece ea cuprinde, în cele șase mari părți ale sale, descrierea metodelor clasice și moderne de analiză cantitativă.

După o scurtă introducere, în partea I-a a cărții se studiază analiza gravimetrică și în capitolul I intitulat „Metodele de analiză gravimetrică" se expune obiectul analizei gravimetrice, se amintesc reacțiile și reactivii folosiți, metodele utilizate pentru determinarea gravimetrică a diferitelor elemente după grupele sistemului periodic și metodele folosite pentru analiza substanțelor tehnice.

Capitolul II tratează despre teoria analizei gravimetrice. Se arată aici importanța pe care o are proba medie în analizele cantitative și modul cum se ia proba pentru analiză și cum se face dizolvarea ei. In continuare se studiază precipitarea și condițiile care trebuie respectate pentru a putea obține o precipitare satisfăcătoare. Insfîrșit, se arată modul cum se face filtrarea, spălarea și calcinarea precipitatelor.

In capitolul III se descriu în amănunt balanțele analitice folosite, modul cum se face cîntărirea, vasele și ustensilele de laborator și operațiile care se fac în timpul analizelor, iar în capitolul următor se dau mai multe exemple de determinări gravimetrice.

Insfîrșit, în ultimul capitol se dau cîteva indicații pentru efectuarea calculelor și o serie de probleme dintre care unele complet rezolvate.

Partea a doua a cărții tratează despre analiza volumetrică și deoarece metodele de analiză volumetrică, spre deosebire de analiza gravimetrică unde se folosesc numai reacții cu formare de precipitate, se bazează pe diferite reacții de neutralizare, de oxido- reducere și de precipitare cu formare de combinații complexe, în cele XII capitole ale acestei părți, se studiază succesiv și în amănunt cele trei tipuri de reacții, dîndu-se ecuațiile generale ale curbelor de titrare și ecuațiile erorilor de titrare pentru toate cazurile inclusiv și pentru cazul titrării unui amestec de substanțe diferite. Tot aici se studiază prepararea soluțiilor titrate, indicatorii folosiți, alegerea lor și erorile de titrare.

În capitolele IV și V se expune teoria metodei de neutralizare și se studiază modul în care se aplică această metodă.

Metoda de oxido-reducere (redox) este studiată în capitolele VI—IX. Se dau mai întîi noțiuni teoretice asupra acestei metode, apoi se studiază manganometria, iodometria și celelalte metode de oxido-reducere, iar în capitolele X—XII se studiază metoda precipitării dîndu se și cîteva noțiuni privitoare la teoria metodei, bazată pe reacții cu formare de combinații complexe (teoria metodei precipitării, argentometria și mercurimetria).

Metodele de analiză electrochimică (electrogravimetrică, electrovolumetrică și polarografică) sînt studiate pe larg în partea a treia, dîndu-se și exemple amănunțite de determinări electroanalitice, iar în partea a patra, metodele de analiză optică (colorimetria, nefelometria și analiza spectrală).

Partea a cincea a cărții tratează despre analiza gazelor; conform principiului adoptat se dau mai întîi noțiunile teoretice necesare apoi se descrie aparatura și metodele folosite pentru analiza gazelor.

Insfîrșit în ultima parte a cărții se expune sistematica analizei sub forma unor tabele și scheme de determinare ale diferitelor elemente și a cîtorva produse, astfel ca cititorul să aibă o privire generală asupra metodelor de analiză cantitativă folosite curent în laboratoare.

In anexa cărții se găsesc o serie de tabele cu constante fizico-chimice și tabele de logaritmi, iar în carte se dau și probleme dintre care unele complet rezolvate.

Ing. L. B.

„REVISTA DE CHIMIE", organ al Ministerului Industriei Chimice și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R. P. R. • Redacția: București str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 și 4.66.68. • Administrația și Casieria Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin. • Revista este editată de „ASIT" • Abonamentele se primesc la toate oficiile poștale, de la orașe și sate prin factorii poștali, la secțiile raionale de Difuzare a Presei și la *sediul redacției din str. Ioan Ghica nr. 3.*

Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; • Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri lei 30 anual; • Prețul unui exemplar 5 lei.

Incepînd de la 1 ianuarie 1956 Revistele Tehnice A. S. I. T. vor fi difuzate direct prin Serviciul de Difuzare al Publicaţiilor A. S. I. T. cu sediul în Calea Victoriei nr. 118 Bucureşti.

Abonamentele se pot prelungi la sediile filialelor şi subfilialelor A.S.I.T. din întreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa din Cercurile A.S.I.T.

Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinete tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central A.S.I.T. 070.004 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, Bucureşti.

★

Incepînd de la 1 ianuarie 1956, Gazeta „TEHNICA NOUĂ", Organ al Consiliului Central A.S.I.T. apare săptămînal. Preţul unui abonament anual este de lei 26 sau 13 lei semestrial.

Abonamente se fac prin: Cercurile A.S.I.T. din întreprinderi şi instituţii, la subfilialele şi filialele A.S.I.T. din ţară, precum şi la sediul Administraţiei Publicaţiilor A.S.I.T. Calea Victoriei nr. 118 Bucureşti.

Instituţiile pot achita abonamentele pentru bibliotecă şi cabinete tehnice în contul nostru de virament: Consiliul Central A.S.I.T. 070.004 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin, Bucureşti.

★

Redacţia noastră roagă pe toţi colaboratorii a indica la trimiterea articolelor numele şi pronumele precum şi adresa exactă a domiciliului sau întreprinderii unde doresc să primească onorariile pentru articolele publicate.

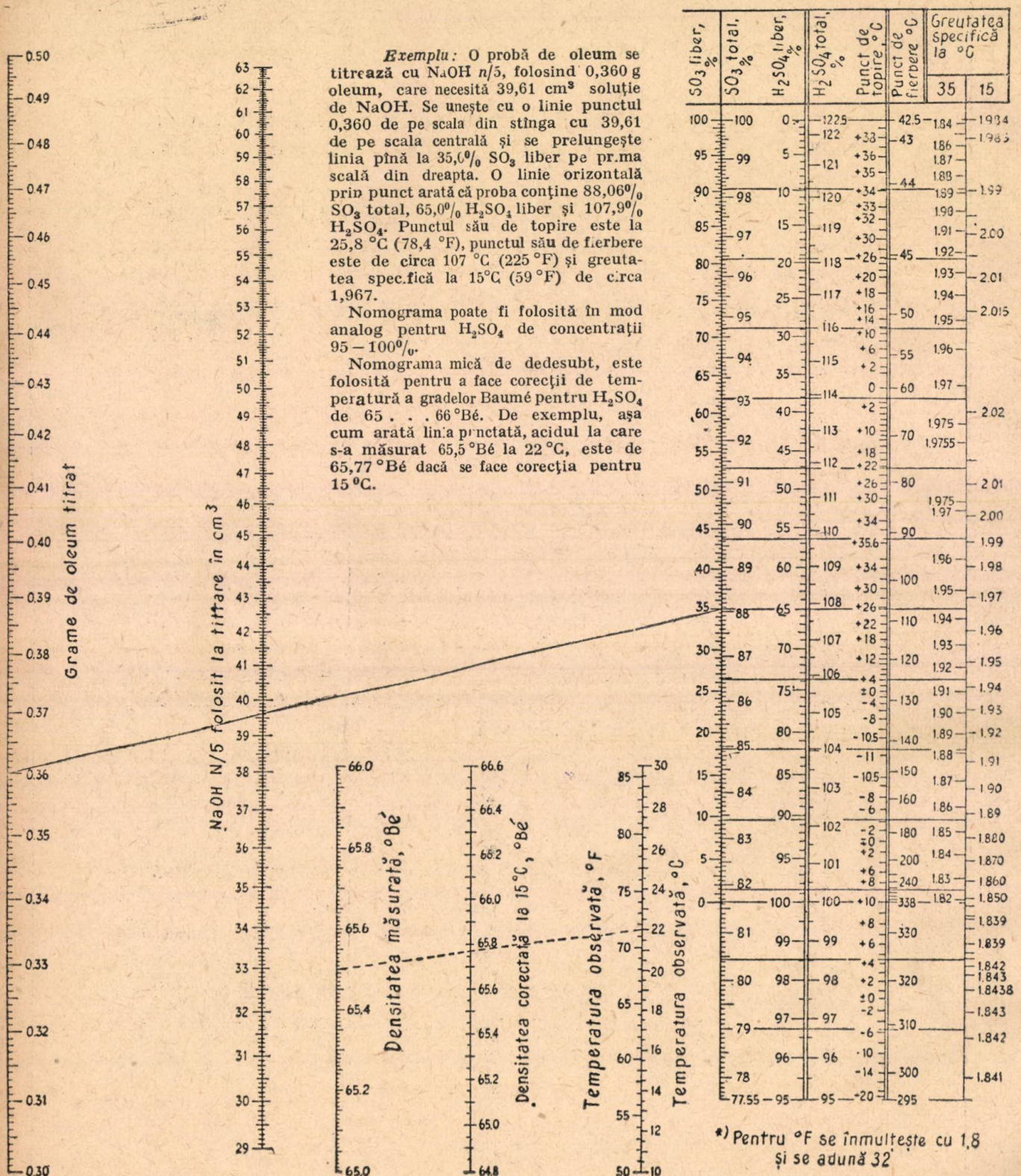
Totodată rugăm colaboratorii care nu au primit onorariile pentru articolele apărute în cursul anului 1955 să comunice redacţiei adresele exacte.

Nomograma pentru calculul analizelor de oleum și pentru conversia datelor fizice ale oleumului

Exemplu: O probă de oleum se titrează cu NaOH *n*/5, folosind 0,360 g oleum, care necesită 39,61 cm³ soluție de NaOH. Se unește cu o linie punctul 0,360 de pe scala din stînga cu 39,61 de pe scala centrală și se prelungește linia pînă la 35,0% SO_3 liber pe prima scală din dreapta. O linie orizontală prin punct arată că proba conține 88,06% SO_3 total, 65,0% H_2SO_4 liber și 107,9% H_2SO_4. Punctul său de topire este la 25,8 °C (78,4 °F), punctul său de fierbere este de circa 107 °C (225 °F) și greutatea specifică la 15°C (59 °F) de circa 1,967.

Nomograma poate fi folosită în mod analog pentru H_2SO_4 de concentrații 95 – 100%.

Nomograma mică de dedesubt, este folosită pentru a face corecții de temperatură a gradelor Baumé pentru H_2SO_4 de 65 . . . 66 °Bé. De exemplu, așa cum arată linia punctată, acidul la care s-a măsurat 65,5 °Bé la 22 °C, este de 65,77 °Bé dacă se face corecția pentru 15 °C.



*) Pentru °F se înmulțește cu 1,8 și se adună 32

E 1446
d

Institut de Documentare Tehnică
BUCUREȘTI
OBMEH - CSERE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - OMEHA

KA

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

BIBLIOTECA

2

1956

SUMAR

	Pag.
Gh. Pavlovschii: Cercetarea electronometrică a complexului Al—PO_4—Ca	69
U. Corina: Imbunătățirea procesului tehnologic la fabricarea acidului azotic, prin stabilirea condițiilor optime de oxidare a amoniacului	74
I. *Reichel*: Identificarea și dozarea acizilor sulfonici aromatici	78
I. Peteu: Principii pentru construirea unui cuptor de var încălzit cu gaz metan, care să producă gaze bogate în CO_2	85
A. Giulea: Măsurarea debitelor cu ajutorul diafragmelor	94
L. Roman și *N. Hristu*: Progrese noi în fabricarea extractelor tanante vegetale indigene	99
I. Harati: Dozarea izomerului γ hexaclorciclohexan prin metoda cromatografică	101
J. Marcus, A. Bîrdeanu și *Z. Teodorescu:* Despre izolarea vicinal-meta-xilidinei	109
C. Spandonide: Principii generale în întocmirea proiectelor de execuție	113
LABORATOR	
T. Braun: Analiza catalitimetrică IV	118
DOCUMENTARE	121
NOTE ECONOMICE ȘI INDUSTRIALE	128
CRONICA	130
RECENZII	130
DIN ACTIVITATEA A.S.I.T.	131

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Г. Павловский: Электронометрическое исследование комплекса Al—PO_4—Ca	69
У. Корина: Усовершенствование технологического процесса производства азотной кислоты уточнением оптимальных условий окисления аммиака	74
И. Рейхель: Идентифицирование и дозировка ароматных сульфокислот	78
И. Петеу: Основы конструкции печи для обжига извести, подогреваемой газом метаном и производящей газы с значительным содержанием CO_2	85
А, Джуля: Измерение дебитов при помощи диафрагм	94
Л. Роман и *Н. Христу:* Новые достижения в области производства отечественных растительных дубильных экстрактов	99
И. Харати: Количественное дозирование изомера γ-гексахлорциклогексана хроматографическим методом	101
Ж. Маркус, А. Бардяну и *З. Теодореску:* Об отделение смежного м-ксилидина	109
И Спандониде: Общие закономерности разработки рабочих чертежей	113
ЛАБОРАТОРИЯ	
Т. Браун: Каталиметрический анализ (IV)	118
ДОКУМЕНТАЦИЯ	121
ЭКОНОМИКА И ПРОИЗВОДСТВО	128
ХРОНИКА	130
РЕЦЕНЗИИ	130
ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ А.С.И.Т.	113

SOMMAIRE

	Page
Gh. Pavlovschii: Étude éléctronometrique du complexe Al—PO_4—Ca	69
U. Corina: L'amélioration du procès tehnologique dans la fabrication de l'acide azotique par la détérmination des conditions optimes de l'oxydation de l'ammoniac	74
I. Reichel: Identification et dosage des acides sulfoniques aromatiques	78
I. Peteu: Principes pour la construction d'un four à chaux chauffé avec méthane pour la production des gazes riches en CO_2	85
A. Giulea: Mesûre des débits à l'aide des diaphragmes	94
L. Roman et *N. Hristu:* Nouveaux progrès dans la fabrication des extraits tanants végétaux indigènes	99
I. Harati: Dosage de l'isomère γ du hexachlorcyclohexane par la méthode chromatographique	101
J. Marcus, A. Bărdeanu et *Z. Teodorescu:* Sur l'isolation de la m-xylidine vicinale	109
C. Spandonide: Principes généraux pour l'élaboration des projets d'exécution	113
LABORATOIRE	
T. Braun: Analyse catalytimetrique IV	118
DOCUMENTATION	121
NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES	128
CRONIQUE	130
RÉCENSIONS	130
DE L'ACTIVITÉ ASIT	131

INHALT

	Seite
Gh. Pavlovschii: Electronometrisches Studium der Komplexverbindung Al—PO_4—Ca	69
U. Corina: Die Verbesserung des tehnologischen Prozesses in der Salpetersäurefabrikation, durch die Feststellung der besten Bedingungen der Ammoniakoxydation	74
I. Reichel: Nachweis und Bestimmung der aromatischen Sulphonsäuren	78
I. Peteu: Grundsätze für den Bau eines mit Methan erhitzten Kalkofens, der CO_2 reiche Gaze erzeugen soll	85
A. Giulea: Durchflussmessungen mit Hilfe der Diaphragmen	94
L. Roman und *N. Hristu:* Neue Fortschritte in der Herstellung inländischer pflanzlicher Gerbstoffextrakte	99
I. Harati: Die quantitative Bestimmung des γ Isomers Hexachlorcyclohexans mit Hilfe der chromatographischen Methode	101
J. Marcus, A. Bîrdeanu und *Z. Teodorescu:* Die Isolierung des vicinalen-meta-xylidins	109
C. Spandonide: Allgemeine Grundsätze für die Aufstellung der Ausführungszeichnungen	113
LABORATORIUM	
T. Braun: Katalytimetrische Analyse IV	118
DOKUMENTIERUNG	121
OEKONOMISCHE UND INDUSTRIELLE NOTEN	128
CHRONIK	130
REZENSIONEN	130
AUS DER ASIT—TAETIGKEIT	131

E 1446
d

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VII N-rul 2 FEBRUARIE 1956

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

CERCETAREA ELECTRONOMETRICĂ A COMPLEXULUI AL—PO_4—Ca

Dr. Gh. PAVLOVSCHII

Esenţa transformărilor chimice constă în schimbarea condiţiilor de mişcare a electronului şi a cîmpului electromagnetic care formează cu electronul o unitate dialectică. Prin urmare, pentru a urmări desfăşurarea unei reacţii chimice trebuie să înregistrăm schimbările ce se petrec în condiţiile de mişcare a electronului, adică în condiţiile energetice ale cîmpului.

Chimia veche, clasică, urmăreşte desfăşurarea reacţiilor chimice prin înregistrarea schimbărilor ce se petrec în condiţiile de mişcare a atomilor sau a moleculelor, fără înregistrarea schimbărilor intervenite în condiţiile de mişcare a electronului de valenţă. Chimia veche urmăreşte formarea precipitatelor în procese de combinare a ionilor sau a moleculelor, măsoară volumul gazelor eliminate într-o reacţie de regrupare a atomilor sau înregistrează schimbările colorației substanţelor, care indică echivalenţa între atomi sau molecule.

In aceste fenomene se oglindesc indirect şi schimbările condiţiilor de mişcare a electronilor, şi datorită interdependenţei între mişcarea atomului şi a electronului, chimia a rezolvat o serie de probleme, care asigură posibilităţi de cunoaştere a materiei şi a însuşirii ei principale — mişcare.

Posibilităţi incomparabil mai mari pentru cercetarea însuşirilor materiei şi pentru cercetarea proceselor de transformări chimice ne oferă tehnica înaintată care permite măsurarea directă a stării energetice a electronului, folosind ca mijloc de măsură înregistrarea schimbărilor intervenite în condiţii energetice ale cîmpului. Măsurarea directă a condiţiilor energetice a electronului a devenit posibilă după stabilirea regularităţii prin care se caracterizează legătura între cîmp şi electron.

Pe baza cercetărilor experimentale a fenomenului de emisie spectrală am reuşit să stabilim corelaţia între intensitatea emisiei spectrale a electronului şi numărul de electroni (atomi) prezenţi în sistem.

Ecuaţia $dE/dN = K\,(G—E)$ propusă de noi, reprezintă creşterea intensităţii emisiei spectrale (dE) care se produce în urma creşterii numărului de atomi (dN) introduşi în contact cu G cuante de energie de excitare.

Dezvoltarea ulterioară a acestei idei a adus dovezi de aplicabilitate a legii acţiunii maselor la interpretarea fenomenului de emisie. Reacţia între G cuante de energie de excitare a unui bec, şi numărul N de atomi introduşi în flacără şi apariţia E cuante de emisie, poate fi scrisă în felul următor :

$$G_{h\nu} + N_{e\nu} = E_{h\nu}$$

Este clar că interpretarea matematică a acestei reacţii cu ajutorul legii acţiunii maselor va duce la formula :

$$dE/dN = K(G—E)$$

Pentru cazurile cînd condiţiile de ardere a combustibilului nu sînt constante, starea de echilibru corespunde ecuaţiei :

$$(G — E)\ (N — E)\ K = E$$

Cercetările experimentale au adus dovezi aplicabilităţii acestor formule.

Analogia între reacţiile chimice şi fenomenul de emisie spectrală a permis formularea ipotezei privitor la echivalenţa în desfăşurarea reacţiilor de transformare în cadrul unui proces de emisie spectrală. Adică, variaţia intensităţii emisiei depinde de condiţiile energetice, în care se află electronul de valenţă. Orice schimbare în condiţiile energetice ale electronului se va reflecta în schimbarea echivalentă a intensităţii emisiei. Schimbările condiţiilor energetice, condiţiilor de mişcare ale electronului se produc în cazuri cînd se introduc în sistem atomi străini, cu care atomul emiţător intră în diferite combinaţii chimice. De pildă, dacă se introduc ioni de SO_4 în mediul, în care se produce excitarea şi emisia atomului de calciu, are loc combinarea ionului de calciu cu ioni de SO_4. Prin aceasta, condiţiile energetice ale electronului emiţător (a calciului) se schimbă : intensitatea emisiei scade. Această scădere este echivalentă cu cantităţile de SO_4 ioni introduşi în mediu.

In tabela 1*a* și diagrama 1*a* sînt trecute rezultatele experimentale obținute la măsurarea variației intensității emisiei spectrale a cal-

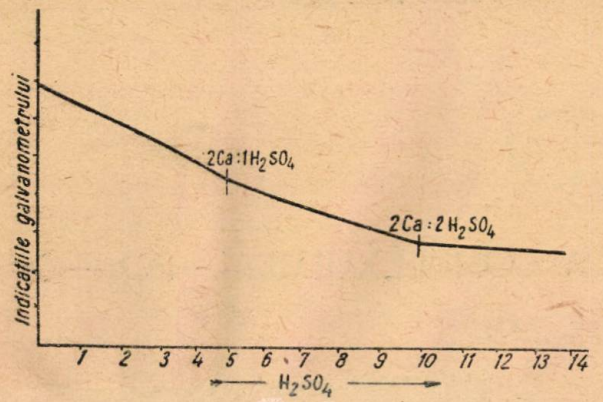


Diagrama 1a. Titrarea soluției de $CaCl_2$ (1,0 mil/mol) cu soluție de H_2SO_4 (0,1 mil/mol).

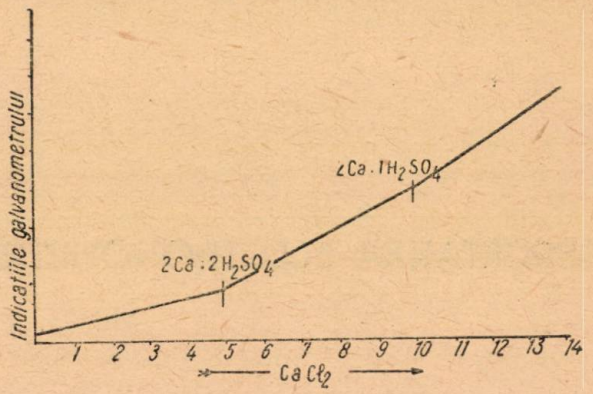


Diagrama 1b. Titrarea soluției de H_2SO_4 (1,0 mil/mol) cu soluție de $CaCl_2$ (0,1 mil/mol).

ciului provocate de introducerea în flacără a cantităților crescînde de SO_4 ioni.

In 15 baloane s-au introdus cîte 1,0 mil/mol $CaCl_2$ și apoi s-au adăugat doze crescînde de H_2SO_4 0,1 mil/mol (începînd cu 0 cm³ pînă la 14 cm³). In tabela 1 sînt trecute rezultatele

Tabela 1 a

Cu adaos de	0	cm³	680	div.	galv.	Cu adaos de	8	cm³	340	div.	galv.
,, ,, ,,	1	,,	630	,,	,,	,, ,, ,,	9	,,	310	,,	,,
,, ,, ,,	2	,,	580	,,	,,	,, ,, ,,	10	,,	275	,,	,,
,, ,, ,,	3	,,	530	,,	,,	,, ,, ,,	11	,,	270	,,	,,
,, ,, ,,	4	,,	485	,,	,,	,, ,, ,,	12	,,	265	,,	,,
,, ,, ,,	5	,,	433	,,	,,	,, ,, ,,	13	,,	260	,,	,,
,, ,, ,,	6	,,	400	,,	,,	,, ,, ,,	14	,,	255	,,	,,
,, ,, ,,	7	,,	370	,,	,,						

obținute la citirile galvanometrului, care indică intensitatea emisiei măsurate.

Din reprezentarea grafică a acestor rezultate, deducem că schimbarea condițiilor energetice ale electronului de calciu corespund cu formarea unor compuși, care corespund la formula : Ca_2 — SO_4 și Ca—SO_4.

Același rezultat se obține dacă tratăm o soluție de H_2SO_4 cu doze crescînde de $CaCl_2$.

In tabela 1*b* și diagrama 1*b* sînt trecute aceste rezultate experimentale.

In 14 baloane s-au introdus cîte 1,0 mil/mol de H_2SO_4 și apoi s-au adăugat doze crescînde

Tabela 1b

Cu adaos de	1,0	cm³	35	div.	galv.	Cu adaos de	8,0	cm³	296	div.	galv.
,, ,, ,,	2,0	,,	60	,,	,,	,, ,, ,,	9,0	,,	348	,,	,,
,, ,, ,,	3,0	,,	83		,,	,, ,, ,,	10,0	,,	400	,,	,,
,, ,, ,,	4,0	,,	112	,,	,,	,, ,, ,,	11,0	,,	468	,,	,,
,, ,, ,,	5,0	,,	136	,,	,,	,, ,, ,,	12,0	,,	534	,,	,,
,, ,, ,,	6,0	,,	190	,,	,,	,, ,, ,,	13,0	,,	600	,,	,,
,, ,, ,,	7,0	,,	241	,,	,,	,, ,, ,,	14,0	,,	670	,,	,,

de $CaCl_2$ (0,2 mil/mol). Rezultatele din tabela 1*b* reprezintă citirile galvanometrului.

Rezultatele experimentale din tabelele 1*a* și 1*b* și din diagramele 1*a* și 1*b* ne demonstrează că scăderile intensității emisiei electronului de valență a calciului se petrec sub influența introducerii ionilor de SO_4. Această scădere continuă pînă cînd cantitățile de SO_4 ajung la o echivalență între ionii de calciu și ionii de SO_4 care corespunde cu formarea compușilor : Ca_2—SO_4 și Ca—SO_4. Numeroase cercetări experimentale ne-au demonstrat că echivalența se păstrează în toate cazurile cînd se introduc ioni străini în mediul în care se produce excitarea unui ion emițător. Rezultatele acestor cercetări experimentale servesc drept bază unei metode noi de analiză chimică pe care o numim metodă electronometrică.

Metoda electronometrică permite cercetarea mai profundă a diferitelor reacții chimice și a proceselor de formare a combinațiilor complexe, care nu pot fi urmărite cu mijloacele, de care dispune chimia clasică veche. Nu toate transformările chimice sînt secondate de manifestări vizibile sau măsurabile cu mijloacele pe care le folosește chimia veche. Așa de pildă, introducerea ionului de aluminiu în mediul în care se află ioni de calciu, nu produce nici un fel de schimbare vizibilă în comportarea ionilor participanți. Reacția între ionii de calciu și ionii de aluminiu se manifestă în schimbarea condițiilor de mișcarea electronului de calciu sau a aluminiului, în schimbarea stării energetice a cîmpului electromagnetic al emisiilor respective. Inregistrînd variația intensității emisiei calciului intervenită în urma adaosului dozelor crescînde de aluminiu, constatăm că ionii de aluminiu

blochează electronul de valență a calciului. Fenomenul de micșorare a intensității emisiei electronilor de calciu în prezența cantităților

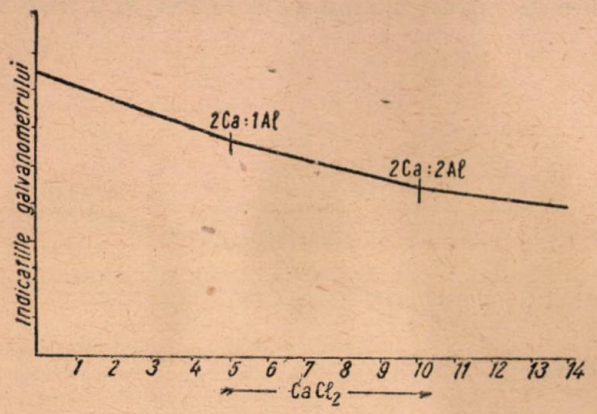


Diagrama 2. Titrarea soluției de $CaCl_2$ (1,0 mil/mol) cu soluție de $AlCl_3$ (0,1 mil/mol).

crescînde de aluminiu, se desfășoară ca o reacție chimică, în așa fel, că între cantitățile

Tabela 2

Cu adaos de	0	cm³	de	$AlCl_3$	750	div. galv.	Cu adaos de	8	cm³	500	div. galv.
,, ,, ,,	1	,,	,,	,,	710	,, ,,	,, ,, ,,	9	,,	480	,,
,, ,, ,,	2	,,	,,	,,	675	,, ,,	,, ,, ,,	10	,,	455	,,
,, ,, ,,	3	,,	,,	,,	640	,, ,,	,, ,, ,,	11	,,	440	,,
,, ,, ,,	4	,,	,,	,,	600	,, ,,	,, ,, ,,	12	,,	430	,,
,, ,, ,,	5	,,	,,	,,	570	,, ,,	,, ,, ,,	13	,,	415	,,
,, ,, ,,	6	,,	,,	,,	545	,, ,,	,, ,, ,,	14	,,	405	,,
,, ,, ,,	7	,,	,,	,,	522	,, ,,					

de calciu, aluminiu și scăderile intensității, se păstrează o echivalență deplină.

In tabelele 2 și 3 și în diagramele 2 și 3 sînt prezentate rezultatele obținute în aceste cercetări experimentale ale compușilor de calciu cu aluminiu.

In tabela 2 sînt redate rezultatele obținute la titrarea electromagnetică a soluției de $CaCl_2$ (1,0 mil/mol) cu soluția de $AlCl_3$ (0,1 mil/mol).

In tabela 3 sînt date rezultatele obținute la titrarea electronometrică a $AlCl_3$ (1,6 mil/mol) cu doze crescînde de $CaCl_2$ (0,1 mil/mol).

Aceste rezultate și reprezentările lor grafice ne demonstrează că reacția între Ca și Al duce la formarea compușilor diferiți și anume: Ca_2—Al, Ca_2—Al_2, Ca_2—Al_4, Ca_2—Al_8, Ca_2—Al_{16}.

Introducerea în sistemul Ca—Al a ionilor de PO_4 ca al treilea component duce la formarea moleculelor complexe.

Inainte de a trece la descrierea acestor complexe să urmărim reacția electronilor de calciu la introducerea dozelor crescînde de ioni de PO_4. In tabela 4 și diagrama 4 sînt prezentate rezultatele experimentale obținute la titrarea electronometrică a soluției de fosfat de potasiu (0,5 mil/mol) cu doze crescînde de soluție de $CaCl_2$ (0,2 mil/mol).

Rezultatele din tabela 4 și diagrama 4 ne demonstrează că reacția electronilor de calciu corespunde formării compușilor cu compoziția: Ca_2—PO_4 și Ca_3—PO_4.

Pentru a urmări procesul de formare a compușilor complecși de Ca—Al—PO_4 s-au executat titrări electronometrice ale compușilor de Ca—Al cu doze crescînde de soluție de aluminiu.

Tabela 5 și diagrama 5 reprezintă rezultatele experimentale obținute la titrarea electronometrică a $Ca_3(PO_4)_2$ (în soluție de acid clorhidric) 1,0 mil/mol cu doze crescînde de aluminiu (soluția 0,1 mil/mol).

Prezentarea grafică a acestor rezultate ne demonstrează că ionii de aluminiu și de PO_4 formează compuși care au compoziția chimică următoare:

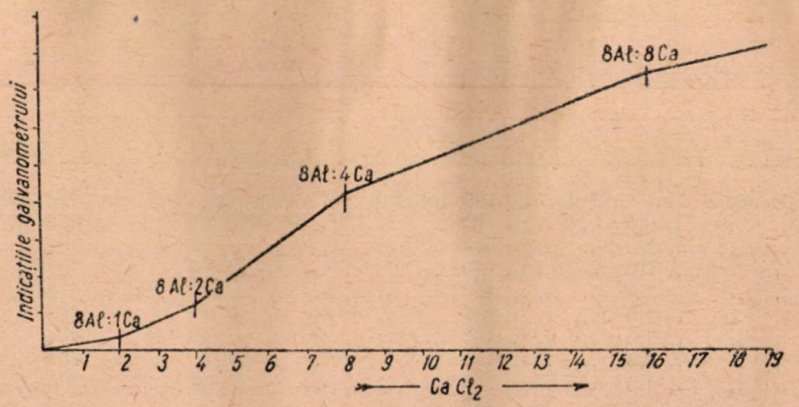


Diagrama 3. Titrarea soluției de $AlCl_3$ (1,6 mil/mol) cu soluție de $CaCl_2$(0,1 mil/mol).

$(PO_4)_9$–Al; $(PO_4)_9$–Al_3; $(PO_4)_9$–Al_6; $(PO_4)_9$—Al_9.

Pentru a caracteriza însușirile chimice a ace-

Tabela 3

Cu adaos de	0	cm³	Ca	0	div. galv.	Cu adaos de	7	cm³	345	div. galv.	Cu adaos de	14	cm³	655	div.
,, ,, ,,	1	,,	,,	20	,,	,, ,, ,,	8	,,	420	,,	,, ,, ,,	15	,,	690	,,
,, ,, ,,	2	,,	,,	40	,,	,, ,, ,,	9	,,	460	,,	,, ,, ,,	16	,,	730	,,
,, ,, ,,	3	,,	,,	78	,,	,, ,, ,,	10	,,	500	,,	,, ,, ,,	17	,,	755	,,
,, ,, ,,	4	,,	,,	120	,,	,, ,, ,,	11	,,	540	,,	,, ,, ,,	18	,,	775	,,
,, ,, ,,	5	,,	,,	195	,,	,, ,, ,,	12	,,	575	,,	,, ,, ,,	19	,,	800	,,
,, ,, ,,	6	,,	,,	270	,,	,, ,, ,,	13	,,	615	,,					

stor compuși am urmărit influența lor asupra stării energetice a electronului de calciu, introdus

în doze crescînde în sistem (în mediul acidului clorhidric).

Tabela 6*a* şi diagrama 6*a* reprezintă rezultatele experimentale obţinute la titrarea electronometrică a compusului $(PO_4)_9$—Al (9 mil/mol de PO_4 şi 1 mil/mol Al) cu doze crescînde de calciu (în soluţie de 0,2 mil/mol).

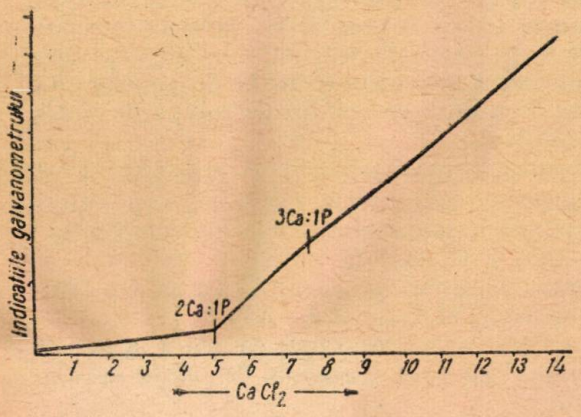


Diagrama 4. Titrarea soluţiei de fosfat de potasiu (0,5 mil/mol) cu soluţie de $CaCl_2$ (0,2 mil/mol).

Titrarea electronometrică a complexului $(PO_4)_9$—Al_9 ne demonstrează variabilitatea şi mai mare a legăturilor cu calciu. Rezultatele acestei titrări a 9 mil/moli de PO_4 şi 9 mil/mol Al cu doze crescînde de calciu (în soluţie 0,2 mil/mol) sînt trecute în tabela 6*c* şi diagrama 6*c*.

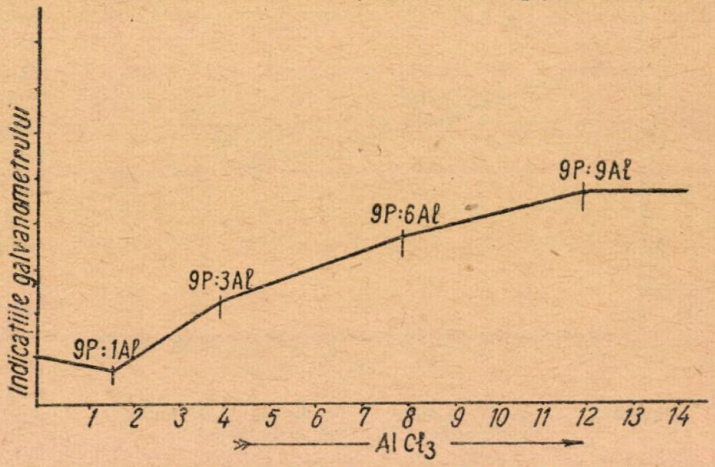


Diagrama 5. Titrarea soluţiei de $Ca_3(PO_4)_2$ (1,0 mil/mol) cu soluţie de $AlCl_3$ (0,1 mil/mol).

Din aceste rezultate reiese că legăturile între calciu şi complexul $(PO_4)_9$—Al_9 pot fi prezentate în felul următor :

$(PO_4)_9$-Al_9-Ca_2 ; $(PO_4)_9$-Al_9-Ca_6 ;
$(PO_4)_9$-Al_9-Ca_9 ; $(PO_4)_9$-Al_9-Ca_{12}.

Tabela 4

| | | |

In concluzie, putem spune că metoda electronometrică deschide posibilități noi de cercetare a diferitelor forme de mișcare ale materiei ca însușire principală prin care se deosebesc diferite forme ale materiei. Această metodă ne permite să caracterizăm însușirea principală a electronului: capacitatea lui de a primi o cantitate de energie, de a transforma această energie și a emite energia primită în mediul înconjurător. Această caracterizare se face pe baza măsurării condițiilor energetice ale mediului, ca factor care determină starea energetică a particulei.

Tabela 6a

La	adaos	1	cm³	Ca	29	div.	galv.	La	adaos	7	cm³	Ca	80	div. galv.
,,	,,	2	,,	,,	40	,,	,,	,,	,,	8	,,	,,	90	,, ,,
,,	,,	3	,,	,,	47	,,	,,	,,	,,	9	,,	,,	102	,, ,,
,,	,,	4	,,	,,	53	,,	,,	,,	,,	10	,,	,,	270	,, ,,
,,	,,	5	,,	,,	63	,,	,,	,,	,,	11	,,	,,	445	,,
,,	,,	6	,,	,,	72	,,	,,	,,	,,	12	,,	,,	620	,, ,,

Tabela 6b

Cu	adaos	de	0,5	cm³	Ca	20	div.	galv.	Cu	adaos	de	5	cm³	Ca 85 div. galv,
,,	,,	,,	1,0	,,	,,	22	,,	,,	,,	,,	,,	6	,,	,, 112 ,,
,,	,,	,,	1,5	,,	,,	25	,,	,,	,,	,,	,,	7	,,	,, 140 ,,
,,	,,	,,	2,0	,,	,,	28	,,	,,	,,	,,	,,	8	,,	,, 169 ,,
,,	,,	,,	2,5	,,	,,	30	,,	,,	,,	,,	,,	9	,,	,, 195 ,,
,,	,,	,,	3,0	,,	,,	32	,,	,,	,,	,,	,,	10	,,	,, 330 ,,
,,	,,	,,	3,5	,,	,,	48	,,	,,	,,	,,	,,	11	,,	,, 465 ,,
,,	,,	,,	4,0	,,	,,	60	,,	,,	,,	,,	,,	12	,,	,, 600 ,,
,,	,,	,,	4,5	,,	,,	72	,,	,,						

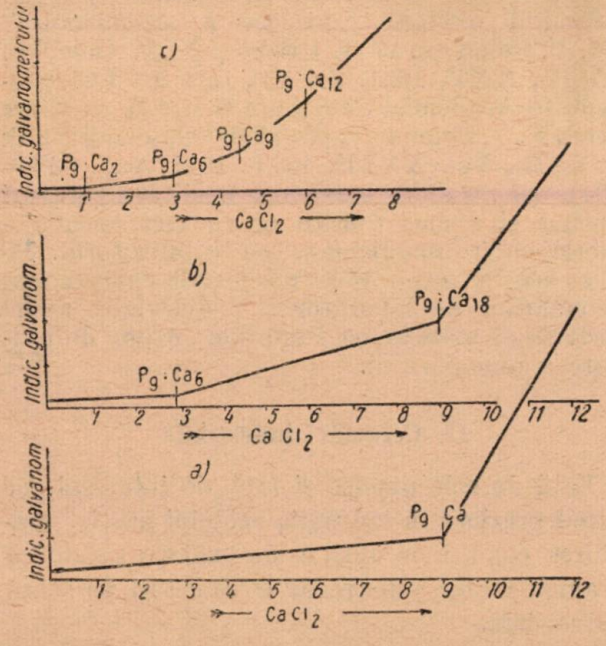
Tabela 6c

Cu	adaos	de	0,5	cm³	Ca	8	div.	galv.	Cu	adaos	4,5	cm³	Ca	88 div. galv.
,,	,,	,,	1,0	,,	,,	8	,,	,,	,,	,,	5,0	,,	,,	123 ,, ,,
,,	,,	,,	1,5	,,	,,	12	,,	,,	,,	,,	5,5	,,	,,	161 ,, ,,
,,	,,	,,	2,0	,,	,,	20	,,	,,	,,	,,	6,0	,,	,,	200 ,, ,,
,,	,,	,,	2,5	,,	,,	28	,,	,,	,,	,,	6,5	,,	,,	251 ,, ,,
,,	,,	,,	3,0	,,	,,	31	,,	,,	,,	,,	7,0	,,	,,	295 ,, ,,
,,	,,	,,	3,5	,,	,,	53	,,	,,	,,	,,	7,5	,,	,,	345 ,, ,,
,,	,,	,,	4,5	,,	,,	72	,,	,,	,,	,,	8,0	,,	,,	395 ,, ,,

Condițiile energetice ale electronului, după cum arată experiența, sînt determinate de apariția formelor noi de mișcare ca rezultat al procesului de formare a sistemelor noi complexe, ca rezultat al procesului de evoluție.

Fără nici o îndoială, noi vom reuși să încadrăm aceste transformări în diferite formule matematice, dar aceste reprezentări matematice nu vor oglindi latura cea mai importantă a procesului de transformare — evoluția particulei și a mediului.

Din aceste rezultate, reiese că aplicarea metodei electronometrice la studiul proceselor de transformări chimice ne demonstrează că realitatea obiectivă este mult mai complexă decît schemele pe care metafizica încearcă să le încadreze în principiile enunțate de Bohr și Heisenberg.



← Diagrama 6.
a Titrarea complexului $(PO_4)_9-Al_1$; *b* titrarea complexului $(PO_4)_9-Al_6$ *c* titrarea complexului $(PO_4)_9 - Al_9$ cu soluție de $CaCl_2$.

Bibliografie

[1] *Pavlovschii Gh.*: O contribuție la studiul fenomenelor de emisie spectrală, Revista de Chimie, nr. 5/1955, pag. 219—221.

ЭЛЕКТРОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА Al—PO_4—Ca

В связи с рядом полученных автором экспериментальных данных, рассматривается весьма интересная проблема. На основе оригинальной идеи автор пытается дать интерпретацию этим данным.

ELEKTRONOMETRISCHES STUDIUM DER KOMPLEXVERBINDUNG Al—PO_4—Ca

In diesem Artikel wird eine interessante Methode, auf Grund praktischer Daten, die vom Verfasser erziehlt wurden, vorgeschlagen, und Probleme behandelt die mit der Forschung und Lösung der Entstehungsprozesse der komplexen Kombinationen in Verbindung stehen.

J. 2834/60
LEFORDITVA

IMBUNĂTĂȚIREA PROCESULUI TEHNOLOGIC LA FABRICAREA ACIDULUI AZOTIC, PRIN STABILIREA CONDIȚIILOR OPTIME DE OXIDARE A AMONIACULUI

Conf. ing. U. CORINA

I. Scurtă privire asupra oxidării catalitice a amoniacului

La oxidarea catalitică a amoniacului cu aer sînt posibile următoarele reacții principale:

$$4NH_3+5O_2=4NO+6H_2O+216,7 \text{ kcal} \quad (1)$$

$$4NH_3+4O_2=2N_2O+6H_2O+263,9 \text{ kcal} \quad (2)$$

$$4NH_3+3O_2=2N_2+6H_2O+303,1 \text{ kcal} \quad (3)$$

Fără catalizator amoniacul se oxidează întotdeauna pînă la azot molecular, iar cu anumiți catalizatori și variind condițiile de lucru se poate obține oxid de azot (NO) sau protoxid de azot (N_2O).

In condițiile industriale de lucru la fabricarea acidului azotic: catalizator platin-rhodium sub formă de site, temperatura 750...850°C și timpul de contact 0,0001 la 0,0002 secunde sînt posibile reacțiile (1) și (3).

Platina este un catalizator cu mare activitate selectivă pentru reacția (1), a cărei energie de activare este cca 15 kcal, iar adausurile de rhodium măresc această selectivitate.

Reacția (1) este extrem de sensibilă la schimbarea condițiilor de lucru, iar randamentul ridicat în oxid de azot — necesar în fabricația acidului azotic — se obține într-un interval foarte îngust de modificări a acestora.

Reacțiile (1) și (3), formarea oxidului de azot și a azotului molecular, în anumite condiții, sînt reacții catalitice și rezultă din calculele termodinamice a variației energiei libere, că ele pot fi duse practic pînă la sfîrșit. Studiul echilibrului acestor reacții în intervalul de temperaturi 500 la 900°C, arată că aceste reacții sînt practic ireversibile. Astfel constantele de echilibru calculate după ecuația lui Nernst, au următoarele valori:

	500°C	750°C	900°C
Reacția (1) $K_1=\frac{p^4_{NH_3}\cdot p^5_{O_2}}{p^4_{NO}\cdot p^6_{H_2O}}$	10^{-75}	10^{-60}	10^{-53}
Reacția (3) $K_3=\frac{p^4_{NH_3}\cdot p^5_{O_2}}{p^2_{N_2}\cdot p^6_{H_2O}}$	10^{-95}	10^{-76}	10^{-67}

ceea ce arată că amoniacul se poate transforma complet în produse finale.

Din valorile constantelor de echilibru de mai sus mai rezultă că reacția (3) poate fi cea mai completă și deci la oxidarea amoniacului într-un timp suficient de lung, se va forma azot molecular ceea ce la fabricarea acidului azotic este cu totul de nedorit.

Pînă în prezent nu s-a putut determina faza care să controleze procesul de oxidare a amoniacului și din această cauză nu s-a putut stabili ecuația cinetică, care determină viteza reacției în funcție de concentrația gazelor care reacționează și temperatura lor. Aceasta se explică prin stadiul general în care se află teoria catalizei eterogene și prin specificul acestei reacții: reacția are loc complet în prezența catalizatorilor respectivi, extrem de rapid și cu formarea oxidului de azot și azotului molecular.

Intr-o serie de cercetări de laborator, privind „Studiul oxidării catalitice a amoniacului" (M. V. Poliakov, W. I. Urizko și N. P. Golenko, I.F.H., XXV, 1951, nr. 12), care au fost prezentate Academiei de Științe U.R.S.S. de către acad. N. N. Semionov, (Dokladi Akademii Nauk S.S.S.R., Vol. XXVII, nr. 5, 1951, pag. 835—837), s-a stabilit existența unei temperaturi optime și a unei durate de contact optime a amestecului amoniac-aer cu catalizatorul. Pe baza acestor rezultate se recomandă continuarea cercetărilor de laborator și industriale, astfel încît să se stabilească condițiile optime de oxidare a amoniacului.

II. Cercetări industriale

Față de cele expuse și față de interesul, pe care-l prezintă în industria acidului azotic, stabilirea condițiilor optime de oxidare catalitică a amoniacului, am trecut la cercetări pe scară industrială.

In cercetările noastre industriale am căutat să stabilim excesul de oxigen (O_2/NH_3), temperatura de preîncălzire a aerului și temperatura de reacție pentru obținerea unui randament optim de oxidare a amoniacului la presiunea atmosferică și pentru a putea face și verifica o serie de generalizări teoretice, necesare explicării mecanismului oxidării catalitice a amoniacului.

1. Condițiile în care au avut loc experimentările. Experimentările s-au făcut cu un element industrial de oxidare a amoniacului (convertor) de 2 000 mm diametru, cu catalizator Pt-Rh. Acest element este tipul cel mai utilizat la noi în țară și care se va utiliza și la instalațiile actualmente în construcție.

Preîncălzirea aerului s-a făcut la 140°C, 170°C și 200°C. (Temperatura de 200°C este temperatura maximă ce s-a putut obține în acest sistem).

Catalizatorul utilizat era format din două site de platin-rhodium (95 % Pt și 5 % Rh) de 2 000 mm ∅ : prima sită având 3 600 ochiuri/cm² și grosimea firului 0,04 mm, iar a doua sită 1 024 ochiuri/cm² și grosimea firului 0,06 mm.

Viteza curentului de gaz (aer-amoniac) în zona catalizatorului a fost 0,3 m/s, corespunzînd la un timp de contact de cca 0,0002 s.

Debitul amoniacului oxidat : 3 600 kg/24 h (elementul fiind în producție, acesta era debitul planificat).

Măsurarea temperaturilor s-a făcut cu pirometru optic.

Amoniacul utilizat a fost pur (de la instalația de sinteză a amoniacului), iar aerul curat, filtrat. Amestecul lor a fost bine făcut spre a avea un amestec foarte omogen.

2. Rezultatul cercetărilor. Rezultatele obținute sînt date sub formă tabelară și sub formă de diagramă.

a) *Preîncălzirea aerului la 140°C* (diagrama 1). Rezultatele obținute :

% NH_3	O_2/NH_3	Temperatura de reacție °C	Randamentul de (*) transformare %
8,15	2,33	685	94,6
8,50	2,26	700	95,5
8,90	2,15	725	96,4
9,40	2,02	760	97,4
9,90	1,91	800	96,6

Din tabela de mai sus și din diagrama 1 se vede că în cazul preîncălzirii aerului la 140°C, cu ajutorul gazelor catalizate, randamentul maxim obținut este 97,4 %.

Condițiile pentru obținerea acestui randament optim sînt :

— procentul de amoniac în amestecul NH_3 — aer 9,4 %, randamentul crescînd pînă la această limită, apoi scăzînd ;

— raportul O_2/NH_3 egal 2,02, aceleași considerații ;

— temperatura de reacție 760°C, randamentul avînd aceeași alură de curbă.

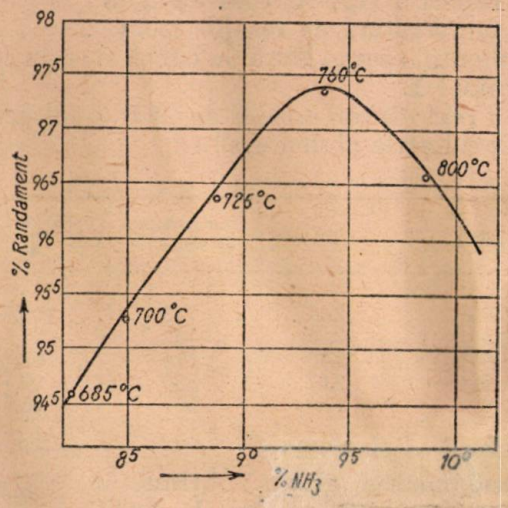


Fig. 1. Curba randamentelor în NO în cazul preîncălzirii aerului la 140°C.

b) *Preîncălzirea aerului la 170°C* (diagrama 2). Rezultatele obținute sînt :

% NH_3	O_2/NH_3	Temperatura de reacție °C	Randamentul de transformare, %
8,1	2,38	710	95,4
8,55	2,25	755	96,9
9	2,13	780	97,7
9,25	2,05	805	97,4
9,65	1,95	838	96,3

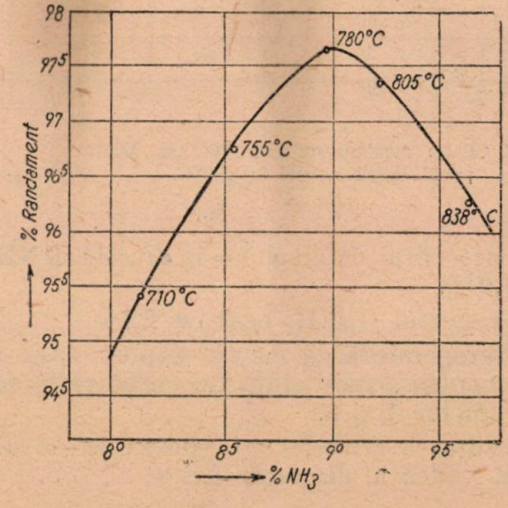


Fig. 2. Curba randamentelor în NO în cazul preîncălzirii aerului la 170°C.

Randamentul maxim obținut, în cazul preîncălzirii aerului la 170°C, este 97,7 %.

*) Raportul dintre oxizii de azot produși și amoniacul utilizat pentru oxidare.

Condiţiile pentru obţinerea acestui randament optim sînt :

— procentul de amoniac în amestecul amoniac aer 9 % NH_3,

— raportul O_2/NH_3 egal cu 2,13

— temperatura de reacţie 780°C,

care menţin aceeaşi alură de curbă ca şi în cazul diagramei 1.

3. *Preîncălzirea aerului la 200°C* (diagrama 3). Rezultatele obţinute sînt :

% NH_3	O_2/NH_3	Temperatura de reacţie °C	Randamentul de transformare %
8,05	2,4	745	95,7
8,5	2,26	780	97,1
8,9	2,15	810	97,9
9,2	2,07	830	97,5
9,6	1,96	855	95,8

Randamentul maxim obţinut în cazul preîncălzirii aerului la 200°C este 97,9 %.

Condiţiile pentru obţinerea acestui randament optim sînt :

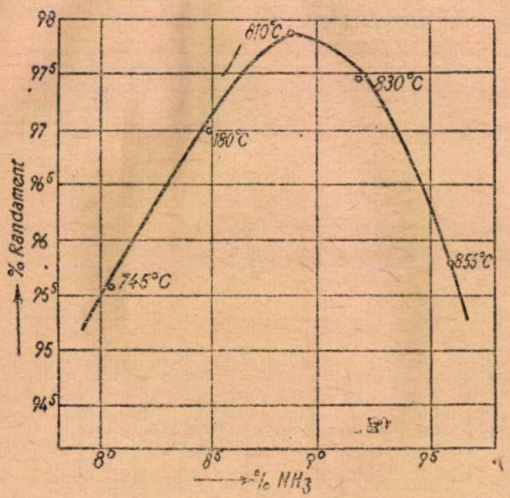


Fig. 3. Curba randamentelor în NO în cazul preîncălzirii aerului la 200°C.

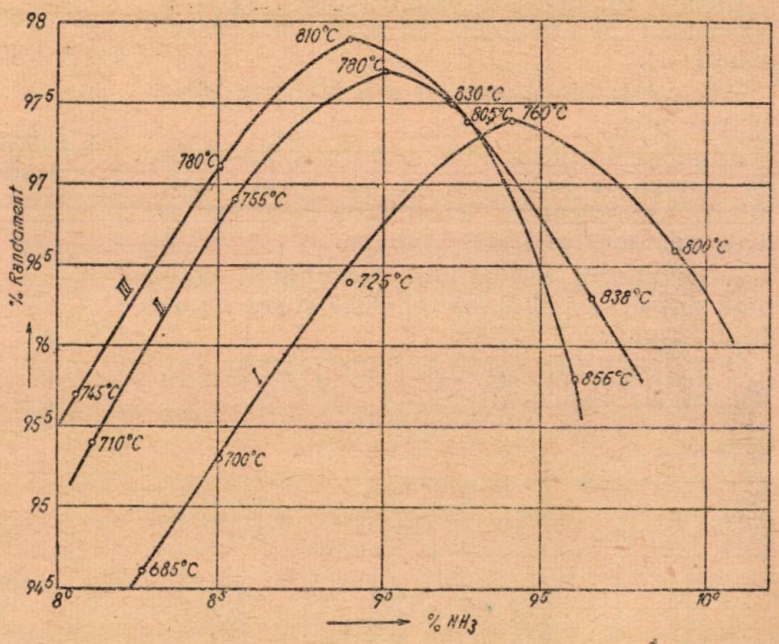


Fig. 4. Curba randamentelor în NO :

I — preîncălzirea aerului la 140°C; *II*—preîncălzirea aerului la 170°C; *III* — preîncălzirea aerului la 200°C.

— procentul de amoniac în amestecul NH_3— aer 8,9 %,

— raportul O_2/NH_3 egal cu 2,15

— temperatura de reacţie 810°C,

care menţin aceeaşi alură de curbă ca în cazul diagramelor 1 şi 2.

Rezultatele cercetărilor în toate cele trei cazuri se pot vedea în diagrama nr. 4.

Concluzii

In cercetările făcute s-au stabilit condiţiile optime de oxidare catalitică a amoniacului cu aer la presiunea atmosferică în elementele (convertoarele) industriale existente în ţara noastră, ţinîndu-se seama de caracteristicile întregei instalaţii de acid azotic.

1. *Din punct de vedere teoretic*, rezultatele acestor cercetări au dus la unele constatări şi au verificat unele generalizări teoretice necesare explicării mecanismului oxidării catalitice a amoniacului.

— Catalizatorii de platin şi platin-rhodium — după cum se ştie — posedă o mare capacitate de a adsorbi oxigenul, adsorbţie ce se activează la temperaturi înalte.

Din cercetările noastre a rezultat că pentru a dirija reacţia în sensul formării oxidului de azot în cantităţi maxime, trebuie ca amestecul amoniac aer să aibă un exces de oxigen de 1,62—1,72 ori mai mare decît cel teoretic. Un exces mai mare de oxigen nu influenţează corelaţia de randament în oxid de azot şi azot molecular.

Se confirmă astfel faptul că oxidarea amoniacului la oxid de azot are loc pe suprafaţa catalizatorului prin participarea oxigenului adsorbit şi din această cauză este esenţial gradul de încărcare al suprafeţei catalizatorului cu oxigen. Părţile de catalizator neacoperite de oxigen duc la disocierea amoniacului cu formarea azotului molecular.

— Cu mărirea temperaturii creşte randamentul în oxid de azot şi atinge un maximum

într-o anumită regiune de temperaturi. Creşterea ulterioară a temperaturii duce la scăderea randamentului, deoarece ea este defavorabilă pentru adsorbţia activată a oxigenului şi ajută la disocierea amoniacului.

— Concentraţia gazului (% NH_3), temperatura, excesul de oxigen trebuie să ajute la acoperirea cît mai completă a suprafeţei catalizatorului cu oxigen activat adsorbit. Amoniacul reacţionează cu acest oxigen, formînd un complex activ care conţine atomul de oxigen legat direct cu atomul de azot şi care se desface cu formarea oxidului de azot adsorbit şi a hidrogenului oxidat în apă.

Formarea azotului molecular are loc datorită disocierii amoniacului pe porţiunile din suprafaţa catalizatorului neacoperite cu oxigen.

2. *Din punct de vedere practic* rezultatele acestor cercetări duc la îmbunătăţirea consumurilor specifice, reducîndu-se la minimum pierderile de amoniac, materia primă care are cea mai mare pondere în structura preţului de cost la fabricarea acidului azotic.

— Pentru elementele (convertoarele) din ţara noastră de 2 mm ∅ rezultă că :

a) La oxidarea catalitică a amoniacului cu aer pentru obţinerea unui randament maxim, raportul oxigen, amoniac (O_2 (per) NH_3) poate varia între 2,02 şi 2,15 în funcţie de temperatura de preîncălzire a aerului.

b) Randamentele, în funcţie de temperatura de preîncălzire a aerului, ating un maximum în regiunea de temperaturi 760...810°C.

Depăşirea acestei regiuni de temperaturi duce la o scădere a randamentelor.

c) Randamentul optim (97,9 %), utilizînd două site de catalizator, Pt—Rh, se obţine la un procent de 8,9% NH_3, aerul fiind prîncălzit la 200 °C, iar temperatura de reacţie 810 °C.

★

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ УТОЧНЕНИЕМ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

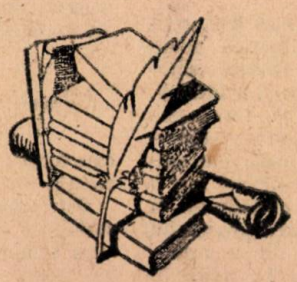
Резюме

Приводятся оптимальные условия окисления аммиака воздухом при атмосферном давлении. Достигнутые результаты получены на основе исследований проведенных в промышленном маштабе.

★

DIE VERBESSERUNG DES TEHNOLOGISCHEN PROZESSES IN DER SALPETERSÄUREFABRIKATION, DURCH DIE FESTSTELLUNG DER BESTEN BEDINGUNGEN DER AMMONIAKOXYDATION.

Es werden die besten Bedingungen unter welchen die Ammoniakoxydation mit Luft bei normalen Luftdruck sfattfindet, bekannt gegeben. Die Ergebnisse wurden auf Grund von Untersuchungen auf industriellem Gebiet erziehlt.



IDENTIFICAREA ŞI DOZAREA ACIZILOR SULFONICI AROMATICI

CONTROLUL ANALITIC AL PROCESELOR DE SULFONARE

Prof. dr. I. REICHEL

Sulfonarea este un procedeu fundamental de importanţă deosebită şi înseamnă introducerea grupei sulfonice într-o moleculă organică. Produsele sulfonate aromatice sînt produse intermediare de însemnătate excepţională în industria coloranţilor organici, în schimb multe produse sulfonate alifatice joacă un rol mare mai ales în industria materiilor grase.

Din cauza multiplelor posibilităţi de reacţii şi de complicaţii, se impune un control analitic cît se poate de exact al proceselor de sulfonare. Modalităţile acestui control analitic sînt destul de dificile şi, de aceea, foarte variate. De obicei se pun următoarele probleme :

— determinarea punctului final al procesului de sulfonare sau al operaţiei de separare a unui amestec de produse ;

— determinarea cantităţii totale de acizi sulfonici într-un amestec sulfonat ;

— determinarea gradului de sulfonare, adică a cantităţilor relative de acizimono-, di-, tri- şi în general polisulfonici al unui amestec sulfonat ;

— determinarea calitativă şi cantitativă a produselor secundare într-un amestec sulfonat ;

— identificarea şi determinarea cantitativă a unui acid sulfonic în stare izolată, sau într-un amestec de produse ;

— determinarea calitativă şi cantitativă a izomerilor într-un amestec sulfonat.

Modalităţile controlului analitic al proceselor de sulfonare şi identificarea acizilor sulfonici, sînt legate de oarecari dificultăţi. Acizii sulfonici nu sînt volatili şi la încălzire peste anumite temperaturi se descompun cu carbonizare. Cu puţine excepţii, acizii sulfonici nu au un punct de topire caracteristic, iar separarea şi purificarea lor este, în cele mai multe cazuri, destul de anevoioasă. [1].

La aceste dificultăţi se mai adaugă şi împrejurarea, că acizii sulfonici în soluţie, manifestă adesea proprietăţi coloidale, ceea ce poate duce la o precipitare incompletă, sau chiar la împiedicarea formării fazei solide. Astfel de influenţe de ,,peptizare" posedă de exemplu unii acizi polisulfonici ai naftalinei (acizii 1,6-disulfonic şi 1,3,5-trisulfonic) [2]. Însuşirile coloidale s-au descoperit mai tîrziu, şi la o serie de alţi acizi sulfonici, uşurinţa de formare a miceliilor crescînd cu mărimea dimensiunilor radicalului aromatic [3]. De această împrejurare trebuie să se ţină seama atît în procesul de sulfonare, cît şi mai ales la operaţiile ulterioare de separare a produselor sulfonate [1].

Merită atenţie şi împrejurarea că prezenţa impurităţilor măreşte de multe ori considerabil solubilitatea atît a acizilor sulfonici liberi, cît şi a sărurilor lor [1].

Progresul procesului de sulfonare

Acizii sulfonici aromatici fiind în general acizi tari, prezenţa grupei sulfonice într-o combinaţie aromatică poate fi pusă în evidenţă prin formarea de săruri alcaline, solubile în apă şi neutre faţă de turnesol şi care, după acidulare, de regulă nu precipită d.n soluţii apoase [1]. De aceea, *punctul final* al unui proces de (mono) sulfonare se determină, de obicei, prin dizolvarea unei probe luate din sulfonator, în apa rece sau caldă, sau în caz de nevoie într-o soluţie diluată de sodă, acizii sulfonici dizolvîndu-se în general uşor [4]. Un reziduu indică neterminarea procesului de sulfonare. Dealtfel, în unele procese nici nu se urmăreşte sulfonarea completă a materiei prime, de pildă în cazul de monosulfonare a antrachinonei, aşa că această determinare are numai o valoare aproximativă şi informativă.

Deoarece, potrivit ecuaţiei fundamentale schematice a reacţiei de sulfonare :

$$Ar-H+n\,H_2SO_4=Ar-SO_3H+H_2O+(n-1)\,H_2SO_4,$$

pentru fiecare grupă sulfonică introdusă în molecula organică, trebuie să dispară din amestecul sulfonat un mol de acid sulfuric, progresul procesului de sulfonare putînd fi urmărit exact, prin determinarea aciditătii totale a amestecului, a cantităţii totale de acizi sulfonici şi a gradului de sulfonare.

Aciditatea totală într-un amestec sulfonat, adică suma acizilor sulfonici şi a acidului sulfuric, se determină alcalimetric, prin titrarea unei probe de analiză (de exemplu 0,3—0,4 g), dizolvată în apă (volumul total al soluţiei de exemplu 25 cm³), cu o soluţie $n/10$ de hidroxid de potasiu, în prezenţa fenolftaleinei ca indicator şi calculată ca acid sulfuric [5].

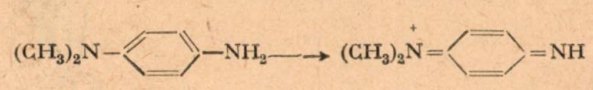
Cantitatea totală de acizi sulfonici se calculează din diferenţa dintre aciditatea totală, determinată alcalimetric şi calculată ca acid sulfuric şi conţinutul amestecului în acid sulfuric, determinat gravimetric, ca sulfat de bariu [2], sau eventual altfel. Determinarea gravimetrică a acidului sulfuric se face într-o probă luată din amestecul sulfonat, diluată aproximativ de 20 de ori cu apă şi încălzită în prezenţa unei cantităţi mici de acid clorhidric, cu o soluţie apoasă de clorură de bariu, eventual în prezenţa clorurii de amoniu [6].

Determinarea acidului sulfuric dintr-un amestec sulfonat se poate face, mai rapid, şi prin metoda volumetrică. In acest scop, proba luată din amestec şi diluată în mod corespunzător cu apă, se tratează cu o soluţie exact cunoscută de clorură de bariu, în exces. Sulfatul de bariu precipită, iar excesul de bariu se titrează cu o soluţie de acid sulfuric, de normalitate cunoscută, utilizînd ca indicator acidul rodizonic, pînă la dispariţia coloraţiei roşii a soluţiei [1].

Pentru a împiedica disocierea rodizonatului de bariu, titrarea se execută în prezenţa glicerinei, care este o substanţă cu o constantă dielectrică mică, şi a clorurii de amoniu [8].

O variantă raţională a acestei metode volumetrice se aplică în procesele de sulfonare a naftalinei şi a naftolilor [9]. Proba diluată cu apă se salifiază cu clorură de magneziu şi sulfatul se titrează cu o soluţie exact cunoscută de clorură de bariu, în prezenţa rodizonatului de sodiu ca indicator, pînă la apariţia coloraţiei roşii.

A mai fost propusă [10] şi metoda de titrare a ionilor de bariu cu o soluţie de bicromat alcalin, în mediu amoniacal, utilizînd ca indicator *p*-aminodimetilanilina. In acest caz se valorifică analitic formarea roşului lui Wurster :



care formează imediat după precipitarea cromatului de bariu, reacţia de oxidaţie fiind bine cunoscută.

Determinarea gradului de sulfonare este posibilă prin stabilirea cantităţii de sodă, necesară pentru trecerea acizilor sulfonici în sărurile lor de sodiu [1]. În cazul acesta, amestecul sulfonat se neutralizează în prealabil cu carbonat de bariu [11], şi abea după aceea se face adăugarea sodei în prezenţa fenolftaleinei. Neutralizarea amestecului

sulfonat cu cretă nu este recomandabil, deoarece gipsul este solubil în acizii siulfonici ai naftalinei, [12].

Gradul de sulfonare este un indice care arată în ce măsură în procesul de sulfonare s-au format derivaţi mono-, di- şi în general polisulfonaţi şi se exprimă cel mai bine în procente.

Pentru calcul se ţine seama de echivalenţa fundamentală :

$$1 \text{ g. mol} - SO_3H = 53 \text{ g } Na_2CO_3$$

şi în consecinţă, pentru neutralizarea unui mol

acid monosulfonic sînt necesare 53 g Na_2CO_3
acid disulfonic sînt necesare 106 g Na_2CO_3
acid trisulfonic sînt necesare 159 g Na_2CO_3 [1].

La rezultate foarte bune se poate ajunge de multe ori prin izolarea sărurilor de bariu, sau eventual de calciu, ale acizilor sulfonici din amestecul sulfonat în caz de nevoie chiar prin evaporare pînă la sec, urmată de determinarea gravimetrică a bariului [13].

O altă posibilitate propusă pentru determinarea gradului de sulfonare al unui amestec mono- şi disulfonat al naftalinei, în absenţa acizilor trisulfonici, constă în determinarea conţinutului de naftalină în acizii sulfonici, prin oxidarea lor cu o soluţie a acidului vanadic de concentraţie 70%. În felul acesta se poate calcula proporţia acizilor mono- şi disulfonici în amestec [13].

În cazul acizilor sulfonici ai antrachinonei, cantitatea totală a acizilor sulfonici poate fi determinată, după separarea antrachinonei nesulfonate, prin tratarea filtratului cu clor gazos şi cîntărirea clorantrachinonelor filtrate şi uscate [15].

Progresul procesului de sulfonare poate fi urmărit uneori, prin *precipitarea cantitativă a acidului sulfonic cu ionii metalici* de pildă în forma sării de bariu [13].

Uneori se pot trage concluzii evidente, prin *reacţii de cuplare cu componente diazotate* potrivite, obţinîndu-se coloraţii caracteristice. Astfel, la sulfonarea acidului 2,7-naftolsulfonic, care duce la formarea acidului 2,3,7-naftoldisulfonic, este posibilă determinarea calitativă şi cantitativă a acidului monosulfonic în amestec, prin cuplarea lui cu 1-naftilamină diazotată [13], producîndu-se o coloraţie albastră-roşie caracteristică. În schimb, acidul disulfonic nu reacţionează în felul acesta. Progresul şi punctul final al procesului de sulfonare pot fi urmărite, deci, uşor şi exact.

Hidrocarburile nereacţionate volatile pot fi determinate prin distilare cu vapori de apă dintr-o probă diluată cu apă [13]. In cazul aminelor sulfonate, această operaţie se face, bine înţeles, dintr-o probă alcalinizată. În cazul unor hidrocarburi mai greu volatile, proba se diluează cu apă şi materia primă precipitată se filtrează.

Acest precipitat conţine şi *sulfonele* care s-au format. Aceste produse secundare, formate după schema :

$$Ar-SO_2-OH+H-Ar \rightarrow Ar-SO_2-Ar+H_2O$$

se extrag din precipitatele uscate, fie după volatizilarea hidrocarburilor nereacţionate, fie după precipitarea lor prin diluare, fie după evaporarea soluţiilor pînă la sec, cu eter de petrol în aparatul Soxlet. Acizii sulfonici neutralizaţi nu sînt solubili în acest solvent.

Determinarea conţinutului în apă a amestecului sulfonat este posibilă [13] prin diluarea unei probe cu o cantitate cunoscută de apă, neutralizarea ei cu carbonat de sodiu şi deshidratarea cantitativă a probei prin încălzire într o baie de ulei pînă la 180°, într-un vas ermetic închis, cu ajutorul unui curent de bioxid de carbon, vaporii de apă absorbindu-se în tuburi umplute cu clorură de calciu anhidră, care se cîntăresc pe urmă.

Uneori se formează şi cantităţi supărătoare de *gudroane şi rezine*, care îngreunează separarea şi în general analiza amestecurilor sulfonate. În astfel de cazuri se recomandă [13] hidroliza gudroanelor cu un curent de abur şi adsorbţia lor cu cărbune activ.

Amestecurile sulfonate mai pot conţine uneori *bioxid de sulf şi urme de fier*. Bioxidul de sulf provine de la reducerea acidului sulfuric, o reacţie secundară producîndu-se uneori în amestecurile sulfonate concentrate la temperaturi mai ridicate. Prezenţa urmelor de fier în amestec, pusă în evidenţă cu ajutorul unor reacţii de identificare obişnuită, este explicabilă prin coroziunea mai mult sau mai puţin pronunţată a sulfonatorului.

Identificarea şi dozarea acizilor sulfonici

Am amintit la început că identificarea şi dozarea acizilor sulfonici provoacă oarecari dificultăţi, din mai multe motive. Aceste produse, în general, nu sînt volatile, nu posedă puncte de topire caracteristice, manifestă adesea proprietăţi coloidale, iar separarea şi purificarea lor este anevoioasă.

În consecinţă, metodele analitice elaborate sînt variate şi se bazează uneori pe diferitele însuşiri fizice ale unor acizi sulfonici, de cele mai multe ori însă, pe transformarea lor în derivaţi, cu proprietăţi fizice şi chimice mai uşor determinabile, sau uneori chiar pe reacţii, care sînt caracteristice nu pentru grupele sulfonice, ci pentru alţi substituienţi care se află în molecula organică, pe lîngă grupele sulfonice.

Determinatrea solubilităţii acizilor sulfonici în apă, sau în soluţiile apoase ale unor săruri anorganice, la anumite temperaturi, poate duce la rezultate bune. Astfel solubilitatea acidului naftalin-2-sulfonic [16] în 100 cm^3 apă, este :

5,58 g la 25°C
6,24 ,, ,, 30°C
7,98 ,, ,, 40°C
9,75 ,, ,, 50°C
14,60 ,, ,, 65°C

În mod asemănător a fost determinată solubilitatea aceluiaşi acid sulfonic în soluţiile apoase ale sărurilor de NaCl şi Na_2SO_4, de diferite concentraţii.

Deoarece prezenţa impurităţilor (izomeri şi produse polisulfonate) măreşte considerabil, atît solubilitatea acizilor sulfonici, cît şi a sărurilor lor, determinarea solubilităţii poate servi adesea la caracterizarea acizilor sulfonici, în ceea ce priveşte puritatea lor [1].

Trebuie să se aibă în vedere şi faptul semnalat la început, că acizii sulfonici în soluţie manifestă destul de des, proprietăţi coloidale, ceea ce poate duce chiar pînă la împiedecarea formării fazei solide. Acest fenomen s-a observat mai ales în cazul acizilor sulfonici din seria naftalinei [2].

Forma analitică cea mai convenabilă în legătură cu solubilitatea acizilor sulfonici este, *determinarea „cifrei de solubilitate"* a sărurilor acizilor sulfonici, adică determinarea greutăţii specifice a soluţiilor lor apoase saturate la temperatură obişnuită [17]. Greutatea specifică a soluţiilor astfel preparate sînt valori caracteristice şi de aceea, determinarea cifrei de solubilitate este la fel de importantă, ca şi determinarea punctului de topire, în cazul altor combinaţii organice.

Dacă există un amestec de săruri, atunci se obţine o soluţie a cărei greutate specifică este adesea mai mare decît cifra de solubilitate a fiecăruia dintre componenţii amestecului. Dacă după recristalizarea sărurilor, cifra de solubilitate a soluţiei rămîne constantă, atunci sarea acidului sulfonic poate fi considerată ca pură.

Numeroşi acizi sulfonici şi unele săruri ale lor se pot identifica uşor, calitativ, prin cercetarea microscopică, după *forma caracteristică a cristalelor* [1].

Unii acizi sulfonici, sau şi sărurile lor alcaline, se caracterizează prin *fenomenul de fluorescenţă*.

Un exemplu important este fluorescenţa violet-albastră relativ slabă a sării Schäffer (2-naftol-6-sulfonat de sodiu) şi fluorescenţa verde-albastră foarte intensă a sărurilor G şi R (2-naftol-6,8-disulfonat de potasiu şi 2-naftol-3,6-disulfonat de sodiu), în soluţii alcaline [18]. Impurificarea sării Schäffer cu sărurile G şi R duce la acoperirea parţială a fluorescenţei proprii şi prin comparaţie cu amestecuri de compoziţie cunoscută se pot trage chiar concluzii cantitative.

Unii acizi sulfonici formează *cu ionii metalici săruri* greu solubile caracteristice [13] şi precipitarea lor din amestecurile sulfonate în acest fel este adesea un procedeu practic pentru identificarea şi izolarea lor.

Astfel, acidul naftalin-2-sulfonic se poate doza sub forma sării de sodiu deosebit de greu solubile în soluţii care conţin clorură de sodiu [20]. Corecţiile de solubilitate sînt exact cunoscute şi au fost determinate experimental atît în funcţie de concentraţia sării anorganice în soluţie, cît şi în funcţie de temperatură [16].

De asemenea, este bine cunoscută solubilitatea grea a sării de potasiu a acidului antrachinon-1-sulfonic [13] sau solubilitatea grea a sării R în alcool, sarea R precipitîndu-se din soluţii apoase de pildă, la adăugarea unui volum de 20 de ori mai mare de alcool de 96%, [4].

Alte cazuri importante vom vedea la separarea şi determinarea izomerilor în amestecurile de sulfonare.

Pentru identificarea şi dozarea acizilor sulfonici se utilizează mult precipitarea lor, sub formă de săruri, cu baze organice. Executarea reacţiei este simplă şi constă în amestecarea soluţiilor apoase ale reactanţilor, [1].

Sărurile de benzil-tiouree ale multor acizi sulfonici :

$$Ar-SO_3^- \left[\begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix} \!\!>\!\overset{+}{C}-S-CH_2-C_6H_5 \right]$$

sînt frumos cristalizate şi, avînd puncte de topire caracteristice, sînt comode pentru identificarea lor. [21].

În acelaş scop a fost propusă şi folosirea sărurilor de 1-naftol-metil-tiouree [22] şi de benzoil-guanidină, [23].

Dar şi *alte baze organice simple* din seria aromatică se pot folosi în unele cazuri importante. Astfel, este cunoscută precipitarea practic cantitativă cu benzidină, a acizilor naftalin-2-sulfonic sau naftalin-2,6-resp,-2,7-disulfonici [20], dintr-un amestec sulfonat al naftalinei (pe lîngă precipitarea ionilor de SO_4^{2-}), sau a acidului carbazol 1, 3,6,7-tetrasulfonic, spre deosebire de izomerul 1,3,6,8 [24].

Acidul naftalin-2-sulfonic poate fi precipitat, sub formă de sare, şi cu fenilhidrazină, iar acidul naftalin-1-sulfonic (în absenţa acizilor β- substituiţi), sub formă de sare, cu *m*-nitranilină, [25].

Precipitarea în mare parte a acidului antrachinon-2-sulfonic dintr-un amestec sulfonat este posibilă, sub formă de sare, cu 2-toluidină, [15].

Prin *modificarea grupei sulfonice* se pot obţine de multe ori derivaţi, care sînt uşor de purificat, uneori prin cristalizare fracţionată dintr-un solvent potrivit, mai ales în cazul sulfoclorurilor din seria naftalinei [13], şi care au puncte de topire caracteristice. Dintre aceşti derivaţi fac parte, în primul rînd, sulfoclorurile şi sulfamidele.

Sulfoclorurile fiind relativ stabile la hidroliză, scindarea lor cu apă necesită, de obicei, temperaturi mai ridicate, ceea ce constituie un avantaj în determinările analitice.

Prin tratarea sulfoclorurilor cu amoniac sau cu amide, se formează uşor amidele acizilor sulfonici [1].

$$Ar-SO_2Cl + NH_3 \rightarrow Ar-SO_2NH_2$$

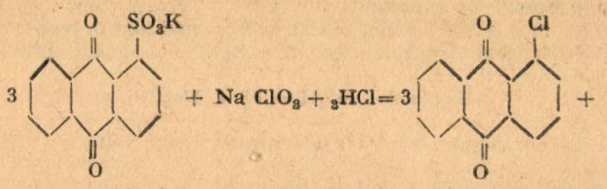
$$Ar-SO_2Cl + H_2N-R \rightarrow Ar-SO_2NH-R$$

Mai ales *arilaminarea acizilor sulfonici* joacă un rol analitic important şi se obţin de obicei combinaţii cristalizate şi uşor izolabile, cu puncte de topire caracteristice, [13]. În acest scop se folosesc, în primul rînd, aminele aromatice : 2-naftilamina, anilina, 4-toluidina, benzidina, *m*-xilidina, şi altele.

Prin inversarea scopului analitic, aceleaşi combinaţii arilaminice pot servi şi la caracterizarea diferitelor amine aromatice.

Înlocuirea grupei sulfonice cu alţi substituienţi şi identificarea produselor noi, este o posibilitate analitică importantă pentru determinarea acizilor sulfonici, mai ales în seria antrachinonei.

Importanţă analitică practică are substituirea uşoară a grupei sulfonice cu clor, reacţia realizîndu-se prin introducerea lentă, la 96...98°C, a unei soluţii de clorat de sodiu, în soluţia sării acidului sulfonic acidulat cu apoximativ 4% acid clorhidric.



$$+ 3KHSO_4 + NaCl \qquad [26].$$

Reacţia decurge uşor şi cu randamente foarte bune, uneori chiar cantitative. În cazul reacţiei cu acizii disulfonici ai antrachinonei, soluţia trebuie să fie suficient de diluată, pentru a împiedeca precipitarea acizilor mono-clorantrachinon-monosulfonici, care se formează intermediar, [27].

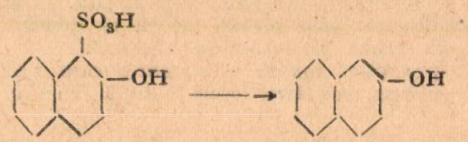
Clorantrachinonele fiind substanţe cristalizate şi avînd puncte de topire caracteristice, pot servi cu avantaj la identificarea şi chiar dozarea acizilor antrachinon-sulfonici. De importanţă analitică este şi faptul că 1-clorantrachinonele reacţionează cu piridină, formîndu-se combinaţii piperidilice solubile în acid clorhidric diluat, în schimb 2-clorantrachinona rămîne neschimbată în aceste condiţii, [15].

În literatură [28], [29] este semnalată posibilitatea de substituire a grupei sulfonice cu clor şi în seria naftalinei. Această reacţie este realizabilă [1] prin încălzirea pînă la 150...180°C a acizilor naftalinsulfonici cu pentaclorura de fosfor. Grupa sulfonică trece întîi în sulfoclorură, care se scindează pe urmă eliminîndu-se clorura de tionil :

$$C_{10}H_7-SO_2Cl + PCl_5 \rightarrow C_{10}H_7Cl + SOCl_2 + POCl_3.$$

Eliminarea grupei sulfonice din molecula organică, prin hidroliză, poate servi uneori, de asemenea, în scopuri analitice. Este general cunoscută eliminarea completă a acidului naftalin-1-sulfonic din amestecul sulfonat în procedeul de β-sulfonare a naftalinei, prin hidroliză cu abur, la 165°.

Determinarea cantitativă a acidului 2-naftol-1-sulfonic este posibilă, de pildă, prin fierberea unei probe cîntărite, cu un volum de 10 ori mai mare de acid sulfuric diluat (20%), la reflux, timp de 2 ore, grupa sulfonică eliminîndu-se cantitativ [30].



Prin determinarea cifrei de cuplare a 2-naftolului în soluţie alcalină, cu anilină diazotată de concentraţie cunoscută, se pot trage concluzii corespunzătoare asupra conţinutului în acid naftolsulfonic al preparatului iniţial.

Metoda bromometrică de dozare a multor acizi sulfonici se bazează pe reactivitatea mărită a nucleelor aromatice, mai ales sub influenţa grupelor funcţionale hidroxilice şi aminice. În unele cazuri se înlocuieşte chiar grupa sulfonică cu substituientul brom. Bromurarea se face cu apă de brom sau cu o soluţie de bromat-bromură. După consumul de brom sau după proprietăţile produselor obţinute, se poate aprecia calitatea şi cantitatea multor acizi sulfonici [1], mai ales celor hidroxilaţi sau aminaţi.

Bromurarea acizilor naftalinsulfonici [31] este o reacţie mult cercetată, dar datele din literatură sînt în parte contradictorii. Caracterul acţiunii bromului asupra acizilor naftalinsulfonici depinde în primul rînd de poziţia grupei sulfonice.

Acidul naftalin-1-sulfonic dă la bromurare în soluţie apoasă un amestec de 1,4 şi 1,5-dibromnaftalină şi acid 5-bromnaftalin-1-sulfonic, în schimb acidul naftalin-2-sulfonic dă un amestec al acizilor 5-brom, 8-brom şi 5,8-dibromnaf-

talinsulfonici, structura acidului dibromsulfonic nefiind încă definitiv lămurită.

În cazul acidului 1-sulfonic se produce deci înlocuirea grupei sulfonice în schimb în cazul acidului 2-sulfonic, grupa sulfonică se păstrează şi după bromurarea combinaţiei.

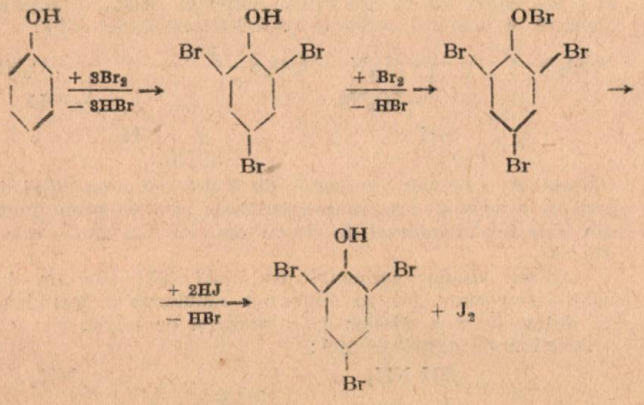
Pe această comportare diferită se bazează o metodă de determinare cantitativă a unui amestec de acizi naftalin-1- şi 2-sulfonici [32]. Prin bromurarea energică a unui astfel de amestec, în soluţie acidă (cel mai bine în prezenţa acidului bromhidric) în anumite condiţii de lucru, izomerul α se desulfonează cantitativ, formîndu-se tetrabromnaftalina insolubilă, iar izomerul β se bromurează sub formarea unui derivat tribromurat-sulfonic, care rămîne în soluţie. Consumul de brom indică suma celor doi acizi naftalinsulfonici, iar prin cîntărirea tetrabromnaftalinei precipitate se poate determina acidul naftalin-1-sulfonic şi, în fine, din diferenţă se calculează cantitatea acidului naftalin-2-sulfonic.

Acizii naftalin-1,5 şi -1,6-disulfonic dau la bromurare acizi dibromsulfonici. Totuşi o metodă nouă propusă pentru determinarea acizilor naftalinmonosulfonici în prezenţă de acizi disulfonici ai naftalinei [20] se bazează pe aceea, că ambii acizi monosulfonici ar adiţiona în mediu acid (soluţie de brom-bromură) cîte doi atomi de brom, în schimb acizii disulfonici ar rămîne neatacaţi în condiţiile de lucru.

Făcînd abstracţie de cele arătate mai sus, cu valoare practică deocamdată discutabilă, domeniul de aplicare a metodei bromometrice este domeniul acizilor sulfonici hidrolizaţi, şi aminaţi. Sub influenţa acestor grupe funcţionale se produce deosebit de uşor substituirea cu brom în nucleul aromatic activat şi în concesinţă, bromurarea acizilor sulfonici astfel substituiţi este o reacţie caracteristică, de fapt nu pentru grupa sulfonică, ci pentru ceilalţi substituienţi care se află în molecula organică, pe lîngă grupele sulfonice.

De interes fundamental este acţiunea bromului asupra fenolului şi asupra anilinei.

Acţiunea bromului asupra fenolului în soluţie mineral acidă, duce cantitativ la formarea tribromfenolului [1], [33]: La început se formează tribromfenol, apoi cu un exces de brom se formează tribromfenolbrom. În prezenţă de acid iodhidric, acesta se descompune în tribromfenol şi acid bromhidric, formîndu-se în acelaşi timp iod liber. Excesul de brom reacţionează, de asemenea, cu acidul iodhidric, punînd în libertate alte cantităţi de iod liber.



şi

$$Br_2 + 2\ HJ = J_2 + 2HBr$$

Sursa de brom este o soluţie mineral acidă de bromură-bromat, iar sursa de acid iodhidric este iodura de potasiu, care se introduce în amestecul de dozare în formă solidă, sau în forma unei soluţii concentrate, în prezenţa acidului mineral:

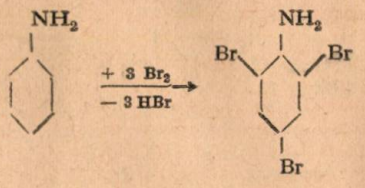
$$KJ + HCl = HJ + KCl$$

Iodul care se separă din amestecul de dozare în cantităţi corespunzătoare excesului de brom, se titrează cu o soluţie de tiosulfat de sodiu, de obicei de normalitate $n/10$, în prezenţă de cîteva picături ale unei soluţii 1 % de amidon, pînă la dispariţia coloraţiei albastre:

$$J_2 + 2\ Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\ NaJ$$

Din cantitatea consumată de brom se poate calcula conţinutul în fenol al probei.

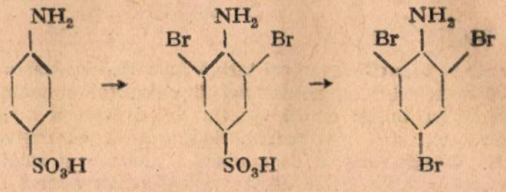
Acţiunea bromului asupra anilinei duce, de asemenea, la formarea tribromderivatului [34]



Această reacţie permite determinarea cantitativă a anilinei, prin titrare directă sau indicretă.

Aceeaşi metodă bromometrică este aplicabilă şi în cazul multor acizi aminosulfonici şi oxisulfonici aromatici.

La bromurarea acidului sulfanilic, dacă reacţia are loc la 0°, se pot introduce cantitativ doi atomi de brom în moleculă, fără scindarea grupei sulfonice, iar la 20° sau la temperaturi mai înalte şi în prezenţa unui exces de brom, se obţine tribromanilină cu randament cantitativ [31], grupa sulfonică eliminîndu-se:

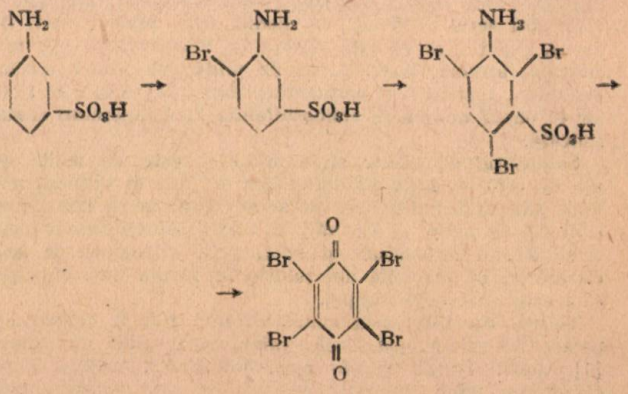


Rezultatul reacţiei de bromurare rămîne acelaşi, indiferent dacă se lucrează cu apă de brom, sau cu o soluţie de bromură-bromat. Reacţia reuşeşte foarte bine şi în mediu de acid acetic glacial [31].

Dozarea cantitativă a acidului sulfanilic este uşor posibilă [31] fie prin cîntărirea tribromanilinei precipitate, fie prin determinarea cantităţii acidului sulfuric ce se formează în urma eliminării grupei sulfonice sub influenţa înlocuirii ei cu halogenul.

Comportarea acidului *o*-aminobenzensulfonic la bromurare este asemănătoare.

Bromurarea acidului metanilic decurge în mai multe faze:

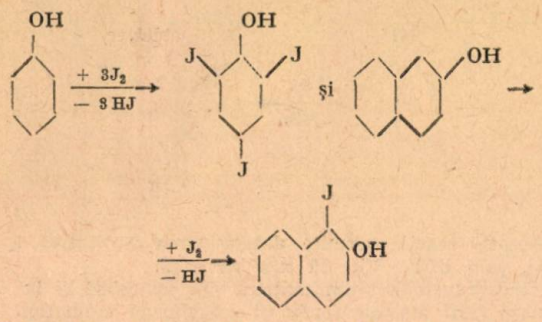


în ultima fază avînd loc o oxidare şi formarea de bromanil [31]. Executînd reacţia la temperatura camerii, se poate

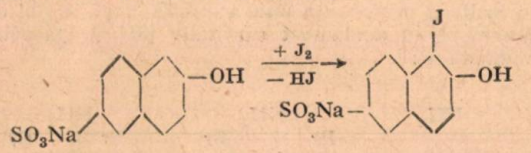
opri reacţia la stadiul de tribromderivat. Acest produs este, datorită prezenţei grupei sulfonice în moleculă, solubil în apă [35].

Ac dul 2-naftilamin-5,7-disulfonic consumă în soluţie acidulată cu acid clorhidric doi atomi de brom [4]. Determinarea se execută prin adăugarea unei soluţii *n*/5 de NaOBr la o soluţie diluată (2 g acid disulfonic, 600 cm³ apă şi 20 mc³ HCl conc.), la 0°, pînă cînd o picătură luată din amestec produce o coloraţie albastră pe hîrtia, impregnată cu KJ şi amidon.

Determinarea iodometrică a multor acizi oxisulfonici aromatici se bazează pe principii asemănătoare [33]. Fundamentale sînt reacţiile de iodurarea fenolului şi a β-naftolului :



Determinarea iodometrică a acizilor 2-naftolsulfonici poate avea loc în aceleaşi condiţii, dacă poziţia 1 este liberă, ca de pildă în cazul acidului Schäffer :



Pentru identificarea calitativă şi determinarea cantitativă a acizilor aminosulfonici şi oxisulfonici aromatici se foloseşte în multe cazuri reacţia de diazotare a grupelor aminice şi, mai ales reacţia de cuplare, cu derivaţi diazotaţi. Viteza relativă de cuplare, culoarea şi solubilitatea coloranţilor obţinuţi în aceste reacţii, dau adesea indicaţii caracteristice, [1].

Forma analitică cantitativă a reacţiei de diazotare este *determinarea cifrei de nitrit* [33], adică procentajul de puritate al unui aminoprodus primar, aflat prin diazotarea cu o soluţie de nitrit de sodiu (cu factorul determinat faţă de acid sulfanilic puriss).

Prezenţa grupei sulfonice nu împiedică diazotarea grupei aminice din moleculă, dar influenţează asupra condiţiilor experimentale.

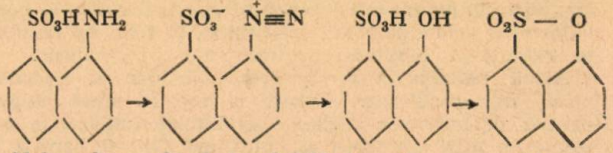
Astfel, grupa sulfonică fiind o grupă cu proprietăţi puternice acide, poate înlocui o parte a acidului mineral din amestecul de reacţie şi de aceea, cantitatea necesară de acid mineral în acest amestec este corespunzător mai redusă.

O altă influenţă a grupei sulfonice se manifestă în solubilitatea mai redusă a acizilor aminosulfonici, mai ales a celor din seria naftalinei, în mediu apos mineral acid. De aceea, reacţia se execută adesea la temperaturi ceva mai ridicate, anume fixate. Astfel de pildă, diazotarea acizilor sulfanilic, metanilic şi naftilaminsulfonici [4] se face la 15°C, iar în cazul unor acizi aminosulfonici la temperaturi şi mai ridicate.

Solubilitatea acizilor aminosulfonici este de multe ori aşa de redusă, încît diazotarea lor se face în dispersii mai mult sau mai puţin fine. În acest scop, acizii naftilaminsulfonici de pildă, se dizolvă întîi într-o soluţie apoasă sodă-alcalină sau amoniacală şi apoi, prin adăogarea de acid clorhidric, se precipită din soluţie în forma unei dispersii, care este accesibilă reacţiei.

Totuşi, nu toţi acizii aminosulfonici pot fi determinaţi pe această cale simplă. Unele amine, ca de pildă acizii Cleve [4] (acizii 1-naftilamin-6- resp.-7-sulfonic), imediat după diazotarea unor cantităţi cuplează cu alte molecule încă nediazotate, şi rezultatul titrării directe devine necorespunzător. În astfel de cazuri se procedează cel mai bine pe calea indirectă de diazotare, adică cantitatea principală de nitrit de sodiu se introduce în soluţia neutră a acidului aminosulfonic şi acidularea amestecului de reacţie se face ulterior. Numai ultimele picături ale soluţiei de $NaNO_2$ se introduc în fine în amestecul mineral acid, pînă la constatarea punctului final al reacţiei.

Identificarea calitativă şi determinarea cantitativă a *acizilor 1,8-naftilaminsulfonici* se bazează tot pe o reacţie de diazotare, cel puţin în etapa iniţială a dozării. Sarea internă de diazoniu obţinută prin diazotarea acidului aminoperi în soluţie apoasă mineral acidă la 25°C, se încălzeşte pe urmă la temperaturi peste 55°C. Iniţial se formează acidul 1,8-naftolsulfonic care, avînd o tendinţă pronunţată de a elimina apa, se transformă uşor şi cantitativ în nafto-sultona, un ester intermolecular [1], [36].



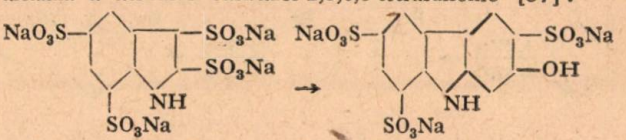
Nafto-sultona fiind insolubilă în apă, precipită din amestec şi se cîntăreşte după uscare.

Aproape toţi acizii oxisulfonici şi mulţi acizi aminosulfonici formează cu componente diazotate potrivite coloranţi azoici, de nuanţă şi solubilitate caracteristică, dintre care mai mulţi pot servi la identificarea acestor acizi organici, iar forma analitică cantitativă a reacţiei de cuplare este *determinarea cifrei de cuplare*, adică procentajul de puritate al unei componente de cuplare, determinat prin cuplare cu anumite componente diazotate de concentraţie exact cunoscută şi în condiţii anume stabilite.

Tehnica de stabilire a cifrei de cuplare se aplică uneori şi pentru determinarea indirectă a cifrei de nitrit a unei componente diazotabile şi anume cînd determinarea acesteia din urmă face dificultăţi dintr-un motiv oarecare. În astfel de cazuri, soluţia diazotată a aminei de cercetat se amestecă cu soluţia exact cunoscută a unei componente de cuplare în exces, excesul determinîndu-se apoi cu o soluţie diazotată exact cunoscută. Din diferenţă se poate calcula pe urmă cifra de nitrit a aminei examinate.

Prezenţa grupei sulfonice nu influenţează asupra exactităţii determinării cifrei de cuplare şi de aceea, această metodă analitică are valabilitate generală într-un domeniu larg.

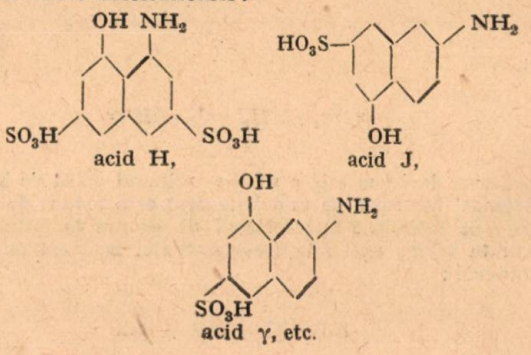
Determinarea cifrei de cuplare poate servi uneori şi la controlul procedeului de topire alcalină a unor acizi sulfonici aromatici sau heterociclici. Astfel de pildă, la topirea alcalină a acidului carbazol-2,3,6,8-tetrasulfonic [37] :



topirea se consideră terminată, dacă determinarea cifrei de cuplare a acidului oxicarbazoltrisulfonic în două probe luate din amestec în interval de cîteva ore, nu mai arată valori diferite.

Dozarea acizilor aminonaftolsulfonici [33] este un domeniu important pentru aplicarea simultană a metodelor de determinare a cifrelor de cuplare şi de nitrit.

Acizii aminonaftolsulfonici :



au importanţă excepţională în tehnologia coloranţilor azoici. Aceşti acizi sînt în primul rînd componente de cuplare mult întrebuinţate şi de multe ori, datorită prezenţei unei grupe aminice diazotabile în moleculă, ei pot juca şi rolul unei componente diazotate. Dozarea acizilor aminonaftilsulfonici se face întotdeauna prin determinarea atît a cifrei de cuplare, cît şi a cifrei de nitrit. Comparînd cele două valori, care trebuie să fie în general identice, se pot trage concluzii asupra calităţii produsului.

În cazul unui acid H de calitate bună, cifra de nitrit este aproximativ cu 0,3% mai mare decît cifra de cuplare. În general se admit diferenţe între 0,5—1—1,5%. Dacă cifra de nitrit este prea mare, atunci topirea alcalină premergătoare a fost prea scurtă, iar cînd cifra de cuplare are valori prea mari, atunci se poate trage concluzia că topirea alcalină a avut o durată prea lungă.

Dozarea celorlalţi acizi aminonaftolsulfonici se face în condiţii experimentale aproape identice şi cu rezultate în general bune.

Rezultate cantitative definitive şi sigure se obţin prin *dozarea sulfului din acizii sulfonici* [1]. Impurificarea produselor tehnice cu săruri anorganice se îndepărtează în prealabil, prin recristalizarea repetată a acizilor sulfonici dintr-un solvent potrivit. Principiul metodelor de dozare constă în oxidarea substanţei organice, grupa sulfonică scindată oxidîndu-se în sulfat alcalin, urmată de determinarea acestuia pe cale gravimetrică, sub formă de sulfat de bariu.

Oxidarea acizilor sulfonici organici se face cu o soluţie alcalină de permanganat de potasiu sau cu o soluţie de bicromat alcalin, acidulată cu acid clorhidric.

Oxidarea poate avea loc şi în mediu anhidru, prin topirea substanţei organice cu un amestec de sodă şi superoxid de sodiu, sau cu un amestec de hidroxid de potasiu şi azotat de potasiu.

Toate aceste metode clasice şi bine cunoscute din analiza organică generală, duc la rezultate foarte satisfăcătoare.

Identificarea şi dozarea amestecurilor sulfonate

Separarea şi determinarea amestecurilor şi a izomerilor sînt de multe ori operaţii complicate, care necesită adesea studii laborioase. Metode general valabile nu există, ci se aplică metodele pe care le-am enumerat mai sus, de la caz la caz, în diferite combinaţii potrivite.

La sulfonarea benzenului se formează un amestec, care poate să conţină, pe lîngă acidul benzenmonosulfonic şi cantităţi mai mult sau mai puţin importante de acid disulfonic.

Analiza acestui amestec poate fi făcută pe cale obişnuită adică prin determinarea cantităţii totale de acizi sulfonici (din diferenţa între aciditatea totală a amestecului şi conţinutul în acid sulfuric), urmată de determinarea gradului de sulfonare. O variantă modificată [5] prevede următorul mers al analizei:

În proba de analiză P (3—4 g), dizolvată în apă (volumul total 250 cm³), se determină aciditatea totală (2 probe de cîte 25 cm³) prin titrare cu KOH $n/10$, în prezenţa fenolftaleinei. Într-oaltă probă (25 cm³) se determină conţinutul în H_2SO_4 prin metoda cu $BaCl_2$. Apoi probele titrate se evaporă la sec şi se calcinează în creuzete de platină la o temperatură de cel mult 250...280°C. Din greutatea precipitatului uscat se scade greutatea calculată de K_2SO_4, diferenţa S constituind greutatea sărurilor de potasiu ale tuturor acizilor sulfonici prezenţi. Dacă aciditatea totală organică (fără H_2SO_4), exprimată în cm³ de soluţie KOH $n/10$ se notează cu A, atunci sînt valabile relaţiile:

$$\% \text{ acid monosulfonic} = \frac{405{,}4\ (S - 0{,}0157\,A)}{P}$$

şi

$$\% \text{ acid disulfonic} = \frac{305{,}4\ (0{,}0196\,A - S)}{P}$$

La **sulfonarea analinei** după procedeul coacerii, pe lîngă acidul sulfanilic se mai formează şi cantităţi mici de acid metanilic şi de acid *o*-aminobenzensulfonic.

Suma acizilor aminosulfonici [35] se dozează, după distilarea cu vapori de apă a amestecului, prin determinarea cifrei de nitrit a distilatului. Pentru determinarea izomerilor se aplică metoda bromometrică, cu apă de brom, la temperatura camerii. Acidul sulfanilic şi acidul *o*-aminobenzensulfonic formează tribromanilină, grupa sulfonică eliminîndu-se, şi pot fi determinaţi fie prin cîntărirea tribromanilinei, fie prin dozarea acidului sulfuric format. Acidul metanilic tribromurat rămîne în soluţie şi după separarea tribromanilinei precipitate prin filtrare, poate fi dozat prin determinarea cifrei de nitrit a filtratului.

La **β-sulfonarea -naftalinei** amestecul sulfonat este impurificat prin prezenţa unor cantităţi mici din izomerul α şi de acizi disulfonici, iar analizele mai arată de obicei 0,6% naftalină liberă şi 0,9% sulfonă în amestec.

Avînd în vedere comportarea diferită a acizilor naftalinmonosulfonici în reacţia de bromurare, care constă în aceea că în cazul acidului 1-sulfonic se produce înlocuirea grupei sulfonice cu halogenul, prin care combinaţia devine insolubilă în apă, iar în cazul acidului 2-sulfonic, grupa sulfonică se păstrează şi după bromurare şi în consecinţă combinaţia rămîne solubilă, s-a propus determinarea bromometrică a amestecului sulfonat. Această posibilitate am descris-o într-un capitol precedent.

O altă posibilitate de analiză cantitativă a acestui amestec sulfonat constă din aplicarea metodei elaborate de A. J. Korolev [35]. Principiile acestei metode de dozare sînt următoarele: se determină cantitatea totală de acizi naftalinsulfonici în mod obişnuit, adică scăzînd valoarea acidului sulfuric din aciditatea totală a amestecului. După aceea, prin precipitare cu benzidină se determină suma acizilor naftalin-disulfonici 2,6 şi 2,7. Pe urmă se dozează acidul naftalin-2-sulfonic sub forma sării de sodiu greu solubile în prezenţa clorurii de sodiu. Suma acizilor naftalin-1-sulfonic şi naftalin-1,6-disulfonic se calculează din diferenţă.

După o altă propunere [25], filtratul de la precipitatul benzidinic al acizilor 2-sulfonici se alcalinizează pentru îndepărtarea excesului de benzidină şi după filtrarea soluţiei, acidul naftalin-1-sulfonic se determină prin precipitarea sării cu *m*-nitranilină.

O metodă mai simplă şi suficient de exactă pentru dozarea izomerului α în acidul naftalin-2-sulfonic, constă în transformarea sărurilor de calciu uscate, în sulfocloruri (cu PCl_5) şi determinarea punctului de topire. Pe baza curbei punctelor de topire situate între 67° (α) şi 77° (β) se poate aprecia procentajul impurităţii [13].

Sulfonarea β-naftolului, duce la un amestec de produse sulfonate dintre care acidul Schäffer (acid 2-naftol-6-sulfonic), acidul G (acid 2-naftol-6,8-disulfonic) şi acidul R (acid 2-naftol-3,6-disulfonic) sînt de mare importanţă tehnologică.

Pentru analiza acestui amestec există diferite posibilităţi: impurificarea acidului Schäffer cu acizii 2-naftoldisulfonici poate fi uşor constatată cum s-a arătat într-un capitol precedent, prin examinarea fluorescenţei soluţiilor [18]. Fluorescenţa caracteristică violet-albastră relativ slabă a sării Schäffer în soluţii alcaline este uşor acoperită de fluorescenţa verde-albastră foarte intensă a sărurilor G şi R, chiar în cazul unor concentraţii mici ale acestor impurităţi şi prin comparaţii cu amestecuri de compoziţie cunoscută, se pot trage şi concluzii cantitative.

Comportarea diferită a acizilor 2-naftolsulfonici faţă de *p*-aminoacetanilida diazotată [18] este, de asemenea, caracteristică şi de importanţă analitică. Cuplarea acestei componente active cu sarea Schäffer duce la formarea unui colorant orange-roşu, uşor solubil, care se precipită din soluţie numai după salifiere cu o cantitate foarte mare de NaCl, în schimb colorantul format cu sarea R se precipită practic cantitativ la adăugarea unei mici cantităţi de NaCl şi filtratul este colorat numai slab roşu, în prezenţa acidului Schäffer însă, intens galben. Energia de cuplare a sării G este mult mai redusă şi nu cuplează cu *p*-aminoacetanilida diazotată în soluţii slab alcaline de sodă sau numai foarte încet, cuplează în schimb normal cu *p*-nitralina diazotată, care este o componentă mai energică.

Determinarea cantitativă a sării G într-un amestec sulfonat al β-naftolului este deci posibilă prin titrarea sumei

acizilor naftolsulfonici cu anilina sau *p*-nitranilina (în prezenţă de $NaHCO_3$) diazotată şi prin titrarea amestecului de sare Schäffer şi sare R cu *p*-aminoacetanilida diazotată, în soluţie slab sodă-alcalină, cifra de cuplare a sării G calculîndu-se din diferenţa celor două titrări.

Prin determinarea unui amestec format din sarea Schäffer şi sarea R, se valorifică analitic insolub.litatea sării R în alcool, sau precipitarea sării Schäffer la un adaos de aldehică formică.

Amestecul acizilor Cleve (acidul 1-naftilamin-6-, resp. 7-sulfonic) se dozează prin determinarea cifrei de nitrit, sau a cifrei de cuplare a amestecului, iar impurificarea produsului cu acidul aminoperi (acid 1-naftilamin- 8-sulfonic) se dozează prin transformarea acestuia în naftosultonă [16] insolubilă, în condiţii experimentale cunoscute.

În seria acizilor antrachinonsulfonici se determină intîi amestecul total, prin transformarea lor în clorantrachinone, care se filtrează, se usucă şi se cîntăresc. Pentru separarea izomerilor [15] este de importanţă faptul, că-1-clorantrachinonele reacţionează cu piperidină, formîndu-se combinaţii piperidilice care sînt solubile în acidul clorhidric diluat, în schimb 2-clorantrachinona rămîne neatacată, deci insolubilă, în aceste condiţii.

Într-un amestec α-sulfonat al antrachinonei se poate determina cantitatea acizilor disulfonici, după cristalizarea antrachinon-1-sulfonatului de potasiu din soluţie concentrată, prin transformarea acizilor sulfonici din filtrat în clorantrachinone şi dozarea halogenului în acest precipitat cîntărit.

Dintr-un amestec β-sulfonat al antrachinonei se poate îndepărta cantitatea cea mai mare a acidului antrachinon-2-sulfonic prin precipitare cu *o*-toluidină sub formă de sare insolubilă, iar prin transformarea acizilor sulfonici din filtrat în clorantrachinone, urmată de dozarea halogenului în acest precipitat cîntărit, se poate calcula conţinutul acizilor disulfonici în amestec. Prezenţa acidului antrachinon-1-sulfonic în amestecul β-sulfonat al antrachinonei poate fi pusă în evidenţă cantitativ, după transformarea amestecului de acizi sulfonici în clorantrachinone, prin extragerea izomerului α d.n amestec cu piperidină, urmată de alcalinizarea filtratului de hidroxid de sodiu, α-clorantrachinona precipitîndu-se în urma descompunerii sării piperidilice. În fine urmează cîntărirea precipitatului uscat.

Am arătat într-un alt capitol mai sus [24], că în *amestecul tetrasulfonat al carbazolului* este posibilă separarea acidului 1,3,6,7-tetrasulfonic sub forma sării de benzidină greu solubile, de izomerul 1,3,6,8 care rămîne în soluţie.

Aceste cîteva exemple importante ilustrează, că separarea şi determinarea amestecurilor sulfonate şi a izomerilor sînt de multe ori operaţii complicate. Deoarece nu există metode general valabile, executarea analizei necesită adesea chiar studii laborioase şi se aplică metodele pe care le-am studiat pe scurt, de la caz la caz în diferite combinaţii potrivite.

Bibliografie

[1] *Vorojţov N. N.*: Bazele sintezei produşilor intermediari şi a coloranţilor, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1954, pag. 105—111.

[2] *Korolev A. I., Bilik I. M., Ciuksanova A. A.*: AKP, *5* 332 (1935); după [1].

[3] *Bolam T. R., Hope I.*: Soc. *1941*, 843; C. A. *36*, 2776 (1942); după [1].

[4] *Fierz-David Ed., Blangey L.*: Grundlegende Operationen der Farbenchemie, ed. IV., Ed. I. Springer, Viena, 1938, pag. 321—324.

[5] *Kiprianov A. I., Sici E. D.*: Zav. Lab. *3*, 623, (1934); după [1].

[6] *Ullmanns F.*: Encyklopädie der technischen Chemie, ed. III, Ed. Urbanschwarzenberg, München, 1953, IV. 303.

[7] *Neniţescu C. D.*: Tratat elementar de chimie organică, vol. II, ed. III, Imprimeria C.F.R., Bucureşti, 1947, pag. 443—444.

[8] *Roşal R. B.*: AKP, *5*, 198 (1935) după [1].

[9] * * *: FIAT, Final Reports I, (1948) 527.

[10] *Scerbacev K. D.*: Zav. Lab. *3*, 424 (1934); după [1].

[11] *Hassler A. W.*: Disertaţie, Zurich, 1923.

[12] *Fierz-David Ed., Blangey L.*: loc cit.. [4] 154.

[13] *Groggins F. H.*: Unit processes în organic chemistry, ed. III, Mc. Grew H ll, New-Vork, 1947, 335—337.

[14] *Simpson W. A., Olsen I. C.*: Ind. Eng. Chem. *29*, 1350 (1937) după [1].

[15] * * *: FIAT loc. cit. [9] 463.

[16] *Fierz-David Ed., Blangey L.*: loc. cit. [4] 132—134.

[17] *Obermiller I.*: Z. angew. Ch. *27*, 37 (1914).

[18] *Fierz-David Ed., Blangey L.*, loc. cit. [4] 141—142.

[19] *Fierz-David Ed., Blangey L.*, loc. cit. [4] 151.

[20] *Ciuksanova A., Bilik I.*: AKP *3* 459 (1933) după; [1].

[21] *Donleavy I. I.*: An. Soc. *58* 1004 (1936) ;după [1].

[22] *Bonner W. A.*: J. *Am. Soc.70* 3508 (1948); după [1].

[23] *Perrot R., Barghon A.*: A.A. *42* 547, (1948) după; [1].

[24] *Borodkin V. P., Malkova T. V.*: I.P.H. *21*, 171 (1948); după [1].

[25] *Zinkov Z. E., Daniuşevski Ia. L., Reinstein V., Homiakoski G. M.*: I.P.H. *9*, 1997 (1936); după [1].

[26] *Schilling H.*: Ber. *46*, 1066 (1913); după [1].

[27] *Ullmanns F.*: Encyklopädie, loc. cit. [6] III, 674—675.

[28] *Rîmarenko V.*: J *8*, 109, 136, (1876); după [1].

[29] *Armstrong N. E., Winne W. P.*: C 1897. II. 551.

[30] *Fierz-David Ed., Blagey L.*, loc. cit. [4] 145.

[31] *Suter Ch. M.*: The organic chemistry of sulfur. Tetracovalent sulfurcompounds, New-Vork, 1948, în traducere rusă, Ed. pt. lit. străină, Partea III, Moscova, 1951, 217.

[32] *Lantz R.*: Bull. Soc. Chim. [5] 2, 1913 (1935); C. 1936. I. 1010.

[33] *Reichel I.*: Curs de tehn. col. org. şi a prod. intermediare, vol. I. Ed. Inst. Politehnic, Timişoara, 95—108.

[34] *Coenen M.*: Ullmanns Encyklopädie, loc. cit. [27] III, 650.

[35] *Amiantov N., Titkov V.*: C. 1934, *1*, 1188.

[36] *Fierz-David Ed., Blangey L.*: loc cit. [4] 161.

[37] * * *: FIAT, loc. cit. I, 368.

★

ИДЕНТИФИЦИРОВАНИЕ И ДОЗИРОВКА АРОМАТНЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ

Резюме

В статье приводится ряд весьма важных примеров, иллюстрирующих отделение и определение сульфонированных смесей и изомеров, причем рассматриваются подходящие способы в различных комбинациях.

★

NACHWEIS UND BESTIMMUNG DER AROMATISCHEN SULFONSÄUREN

Der Verfasser gibt in diesem Artikel einige wichtige Beispiele an, welche die Trennung und Bestimmung der sulfonierten Mischungen und Isomeren hervorheben, und analysiert die zulässigen Methoden verschiedener Zusammenstellungen.

PRINCIPII PENTRU CONSTRUIREA UNUI CUPTOR DE VAR INCĂLZIT CU GAZ METAN, CARE SĂ PRODUCĂ GAZE BOGATE IN CO_2

Ing. I. PETEU

Pentru a se obține gaze bogate în CO_2 la cuptorul de var încălzit cu gaz metan, trebuie învinse, în comparație cu cuptorul de var în care arderea se face cu cocs, două impedimente speciale.

A. Impedimentul care depinde de faptul că gazul metan din cauza conținutului mare de hidrogen, produce un gaz de ardere cu un conținut redus de CO_2 și

B. Greutăți tehnice care sînt caracteristice cuptoarelor de var încălzite cu gaze.

*

Dacă este cunoscut conținutul în CO_2 și O_2 din gazele uscate ale unui cuptor de var (determinarea cu Orsat) se pot calcula : pentru un combustibil anumit cu compoziția cunoscută, excesul de aer F, necesarul de combustibil B, cantitatea de aer utilizată pentru ardere L, volumul gazelor V, compoziția gazelor de ardere umede etc.

Cantitatea de CO_2 din gazele de ardere de la cuptoarele de var, depinde de cantitatea de combustibil folosită și anume cu cît este mai mare, cu atît conținutul în CO_2 al gazelor de ardere este mai mic.

Un cuptor ideal nu are pierderi. Calcarul și aerul intră în cuptor cu 0°C și atît gazele arse, cît și varul ars părăsesc cuptorul cu 0°C, cuptorul neavînd nici o pierdere de căldură prin radiație și conductibilitate.

In acest caz, întreaga putere calorifică a combustibilului, care s-a cedat la ardere de la 0°C la 0°C este utilizată la punerea în libertate a bioxidului de carbon din calcar.

In realitate însă, gazele de ardere și varul ars, părăsesc cuptorul cu o temperatură de mai multe sute de grade și mai sînt de luat în considerare și pierderi de căldură prin radiație, conductibilitate etc. Cantitatea totală de căldură a combustibilului este cedată în cuptorul de var sub formă de căldură reziduală a varului ars, care nu a fost utilizată la preîncălzirea aerului de combustie, sub formă de căldură de radiație, sub formă de căldură utilă pentru punerea în libertate a bioxidului de carbon din calcar și însfîrșit, sub formă de căldură reziduală în gazele de ardere. Combustibilul folosit ca mijloc de încălzire dă în zona de ardere, prin varul încălzit la roșu, căldură pentru punerea în libertate a bioxidului de carbon și micșorează prin aceasta temperatura de ardere. Această cedare de căldură are loc atîta vreme pînă cînd varul este total ars. După aceea, restul de căldură este cedat în zona de preîncălzire a calcarului ce vine de sus. Restul de căldură de ardere se pierde însfîrșit sub formă de căldură reziduală, cu gazele de ardere.

Prin creșterea consumului de combustibil la tona de calcar — în aceleași condiții de ardere — crește temperatura de ardere și temperatura gazelor de ardere și în același timp se înmagazinează în pereții cuptorului și în calcar, o cantitate de căldură. Această cantitate de căldură, în cazul reducerii consumului de combustibil, este cedată pînă ce se stabilește echilibrul respectiv, pînă ce se atinge echilibrul între presiunea parțială a bioxidului de carbon din calcar și presiunea partială a bioxidului de carbon din mediul gazos înconjurător. Situația amintită mai sus poate să facă, ca valoarea B, calculată după conținutul de CO_2 și O_2 să nu mai corespundă cu cantitatea de combustibil real consumată la tona de calcar, în momentul executării analizei gazelor, deoarece în acest caz nu joacă rol numai căldura de ardere a combustibilului consumat, ci și acea cantitate de căldură, care este acumulată de zidăria cuptorului și de calcarul din cuptor, căldura pe care aceștia o cedează sau o preia. Aceasta se întîmplă și atunci cînd zona de ardere se micșorează ca volum, cum este în special cazul la cuptoarele încălzite cu gaze.

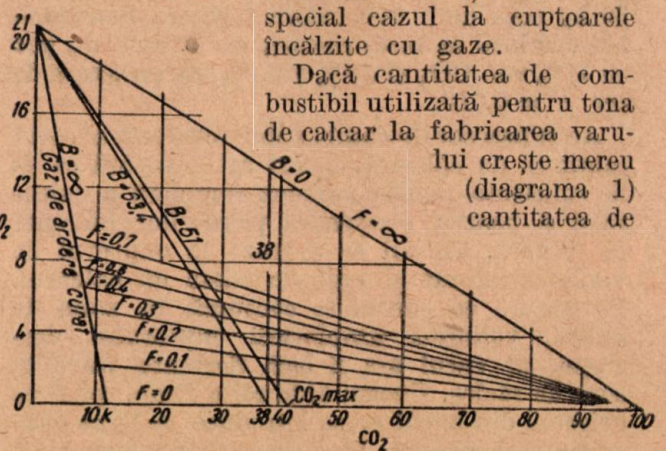


Diagrama nr. 1. Triunghiul gazelor arse.

Dacă cantitatea de combustibil utilizată pentru tona de calcar la fabricarea varului crește mereu (diagrama 1) cantitatea de bioxid de carbon din calcar raportată la bioxidul de carbon rezultat din arderea combustibilului devine tot mai mică și la o cantitate de combustibil utilizată infinit de mare, devine atît de mică, ca și cum nu s-ar fi ars calcar de loc, ci numai combustibil, ca și cum am avea de-a face cu un

focărit simplu. In acest caz, conținutul în CO_2 al gazelor rezultate poate scădea pînă la K (valoarea maximă pentru conținutul în CO_2 al gazelor de ardere uscate, arderea făcîndu-se cu cantitatea de aer teoretică) dacă arderea nu se face cu exces de aer.

Dacă dimpotrivă, B descreşte continuu, conținutul în CO_2 al gazelor de ardere creşte. Indată apare însă situația în care căldura de ardere a combustibilului nu mai poate acoperi cantitatea de căldură necesară. In această împrejurare conținutul în CO_2 al gazelor de ardere creşte cu descreşterea lui B, pînă ce cantitatea de căldură înmagazinată în pereții cuptorului şi în calcar în zona de ardere, este în aşa măsură utilizată încît scade temperatura sub temperatura de descompunere a $CaCO_3$ şi dezvoltarea bioxidului de carbon din calcar se opreşte.

In caz că s-ar completa cantitatea de căldură ce lipseşte prin încălzirea exterioară a cuptorului de var, atunci conținutul în CO_2 ar putea creşte pînă la 100% odată cu descreşterea lui B. In acest caz B ar fi zero şi $F = \infty$.

Dacă într-un cuptor de var încălzit exterior se introduce o cantitate de aer ce creşte mereu, conținutul în CO_2 descreşte proporțional odată cu creşterea conținutului de oxigen. Cînd cantitatea de aer devine infinit de mare, oxigenul ajunge pînă la 21%. Raportul procentual volumetric între conținutul în CO_2 şi O_2 poate fi citit simplu pe linia $B = 0$ (ipotenuza diagramei 1) respectiv $F = \infty$ în punctul în care converg abscisele şi ordonatele scării respective: de exemplu, la 50% vol. CO_2 corespund 10,5% vol. O_2, iar restul de 39,5% vol este azot din aer. Nu este deci altceva decît un amestec de aer şi bioxid de carbon din calcar.

La cuptorul de var, unde arderea se face cu 80 kg cocs de 7 000 calorii (aceasta înseamnă 560 000 kcal la tona calcar), se obține un gaz cu 41% vol. CO_2 şi 10% vol. O_2 cu un exces de aer $F = 0{,}013$.

Acest necesar de combustibil, respectiv această cantitate de căldură, a fost astfel aleasă ca să fie suficientă pentru arderea completă a calcarului şi pentru acoperirea pierderilor inerente de căldură. Cocsul se dozează în cuptorul de var, intermitent şi uniform odată cu calcarul. Pe măsură ce cocsul se consumă în zona de ardere, volumul umpluturii cuptorului descreşte, iar varul ars şi încă fierbinte intră în zona de răcire. Cocsul arde atîta timp, pînă ce oxigenul din aerul ce se introduce la baza cuptorului se consumă. Dacă se introduce mai mult aer de ardere în cuptor, cocsul arde mai repede şi productivitatea cuptorului creşte.

Situația se prezintă puțin schimbată în cazul cuptoarelor focărite cu gaz metan şi chiar şi mînuirea lor este mult mai greoaie. Aici, volumul umpluturii cuptorului în timpul arderii calcarului se schimbă prea puțin. Flacăra se strecoară de preferință între bucățile de piatră mari, unde găseşte rezistență mai mică. Ca urmare a acestui fapt, calcarul se arde neuniform; o parte din calcar este supraarsă, o altă parte rămîne mai puțin descompusă. Pe lîngă aceasta, mai poate să se întîmple ca bucățile de calcar să se sinterizeze şi să se lipească între ele, sau de cărămida de şamotă. Din acest punct de vedere este avantajos, dacă, cuptorul se construieşte conic, pentru ca umplutura lui în timpul căderii să nu urmeze un drum paralel, ci să-şi schimbe poziția cu fiecare coborîre. Prin aceasta, se schimbă de fiecare dată condițiile de tiraj şi rezistența între bucățile de calcar.

Gazul de la cuptoarele înalte este cel mai indicat pentru arderea varului, deoarce are o temperatură de ardere relativ mică, ce corespunde foarte bine cu temperatura de lucru necesară în cuptor, la care se mai adaugă şi faptul că se cruță căptuşala de şamotă a cuptorului. Dimpotrivă, gazului metan, cu o putere calorifică mare este de recomandat să i se adauge gaze arse. In urma acestui fapt creşte viteza de injectare a amestecului de gaz combustibil şi prin aceasta se lărgeşte zona de ardere la un volum mai mare, respectiv se poate micşora corespunzător temperatura de ardere. Acest din urmă procedeu, în conducerea cuptoarelor de var după datele din practică, este însoțit de avantaje cantitative şi calitative. Necesarul de energie pentru transportul gazelor arse în cuptor este neînsemnat de mic.

Excesul de aer pe cît posibil, trebuie redus la minimum, aşa încît la o ardere completă să se obțină un gaz cît mai bogat în CO_2. Conducerea cuptoarelor încălzite cu gaz metan, nu poate să stăpînească unele condiții de bună funcționare, cum ar fi corespondența perfectă între consumul de gaz de încălzire, cantitatea de aer de ardere pompată şi cantitatea de calcar ars ce se scoate.

Nepotriviri cît de mici conduc la dezechilibru în zona de ardere şi variații în conținutul de CO_2 din gazele de ardere. De aceea, la utilizarea pe scară industrială a procedeului, este bine ca atît aerul pentru ardere, cît şi gazele arse, ce se recirculă, să fie pompate în cuptor prin ventilatoare, după ce ambele au fost în prealabil măsurate. O extracție neregulată a varului din cuptoarele de var, influențează negativ mersul regulat al cuptoarelor.

Calcule

1. **Date tehnice pentru gazul metan (Sărmaş):**

$CH_4 = 99{,}18\%$ volum

$H_2 = 0{,}43\%$ volum

$N_2 = 0{,}39\%$ volum

puterea calorifică inferioară $P_i = 8060$ kcal/m³ la 15°C şi 760 mm Hg.

1 m³ N = 1,055 m³ la 15°C şi 760 mm Hg

conținutul în CO_2 al gazelor de ardere k = 11,72% vol
necesarul de aer L_0 = 9,458 m³/m³
cantitatea teoretică de gaze arse V_0 = 10,456 m³/m³
cifre proporționale *)

b = 1,008
o = 2,002
n = 7,536
w = 2,004.

2. Date ce se referă la arderea varului:
Compoziția calcarului

$CaCO_3$ = 99,41%
$MgCO_3$ = 0,15%.

Varul ars conține 2% CaO ($CaCO_3$ = 4,55%).

Tabela 1

	Calcar kg	Varul ars kg	CO_2 m³N	Necesarul de căldură kcal
$CaCO_3$ . . .	994,1	CaO=557,0	221,1	422 493
$MgCO_3$ . . .	1,5	MgO= 0,7	0,4	323
rest	4,4	= 4,4	—	—
		562,1	221,5	422 816
In 573,6 kg var cu 2% CaO=26,1				
$CaCO_3$ . . .		CO_2=+11,5	−5,8	−11 093
Total...	1000,0	573,6	k=215,7	411 723

Din cele de mai sus, cantitatea de bioxid de carbon ce se pune în libertate, k = 215,7 m³ N, respectiv 228 m³ la 15°C/760 mm Hg, în același timp cu obținerea din 1 000 kg calcar a 573,6 kg var ars.

Tot din cele de mai sus rezultă că necesarul de căldură este de 411 723 kcal.

3. Pentru a se acoperi necesarul de căldură cu gaz metan, sînt necesare 411 723 : 8060 = 51,08 m³ gaz metan, neținînd seama de nici o pierdere de căldură.

Cantitatea maximă de CO_2 ar fi aici, dacă excesul de aer F = 0; CO_2 = 42,17% vol și O_2 = 0. Dacă utilizăm și exces de aer mic F = 0,05, atunci CO_2 = 40,66% volum, O_2 = 0,74% vol (procentele volumetrice se înțeleg la gazele uscate, dacă nu se menționează altceva). Diagrama 2 reprezintă grafic cele de mai sus și cele ce urmează.

Trebuie să ținem seama încă de pierderile de căldură inevitabile, așa că trebuie utilizate neapărat cantități de combustibil mai mari. Cu cît însă necesarul de combustibil este mai mare, cu atît va fi mai mic conținutul în CO_2. Cea mai mică concentrație de CO_2 ce s-ar putea admite în procedeul amoniacal de fabricare a sodei, este de 38% CO_2. Cu ajutorul relației de mai jos, calculăm necesarul de combustibil B la diferite excese de aer:

$$B = \frac{K_b\,(100 - CO_2)}{\left(1 + n + \frac{F_0}{0{,}21}\right) CO_2 - 100}$$

CO_2=38%

*) Raportul dintre cifrele combustiunii (greutate sau volume)

b — combustibil,
o — oxigen,
1 — bioxid de carbon
n — gaze neutre,
w — vapori de apă.

La arderea unei cantități de combustibil egală cu b, ia naștere 1 volum bioxid de carbon, care necesită 0 volume de oxigen, iar la formarea unui volum de bioxid de carbon se formează și n volume gaze neutre, respectiv w volume vapori de apă. Aceste cifre, sînt constante și depind de natura combustibilului. Cantitatea de bioxid de carbon s-a luat ca unitate.

Din tabela 2, luăm ca bază de calcul situația de sub punctul 2 în care B = 58,65 CO_2 = 38%, O_2 = 0,78% și F = 0,05

Tabela 2

Nr. crt.	Excesul de aer F	Necesarul de combustibil B	Cantitatea de căldură pusă în libertate $B \times 8060$	Căldură disponibilă $B \times 8060 - 411\,723$ kcal
1	0,00	63,39	510 920	+99 197
2	0,05	58,65	472 710	+60 987
3	0,10	54,37	439 870	+28 147
4	0,15	51,03	411 300	− 423

și mai rămîne un disponibil de căldură de 60 987 kcal pentru acoperirea pierderilor de căldură.

Mai amintim, că un conținut de 9,5% CO_2 în gazele de ardere ale unui cazan de abur, poate fi socotit ca foarte

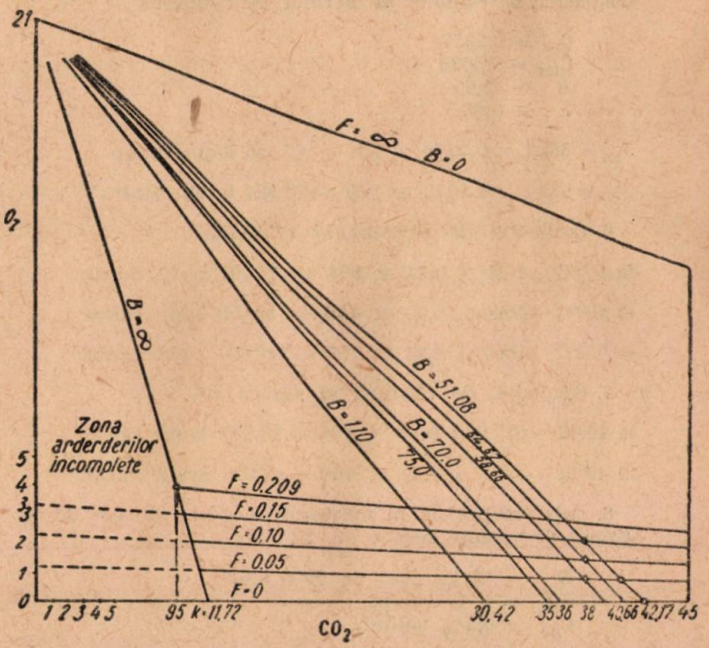


Diagrama 2.

avantajos alături de un conținut de O_2 = 3,98% și F = 0,209 și la care practic mai avem și o ardere completă. La un conținut mai mare de CO_2 pot apare pierderi de căldură apreciabile prin gazul incomplet ars.

4. Dacă CO_2 = 38%, B = 58,65 și F = 0,05 volumul gazelor de ardere este

$$V_k = V_0 + L_0 F + \frac{k}{B}$$

V = 14,809 m³ la 15°C/760 mm Hg/m³ gaz metan; compoziția gazelor umede:

CO_2 = 0,3290 volum parțial
H_2O = 0,1342 volum parțial
O_2 = 0,0067 volum parțial
N_2 = 0,5301 volum parțial
1,0000 punct de rouă T_p = 33,5°C.

Căldura specifică a acestor gaze la diferite temperaturi:

C_{80} = 0,3350
C_{200} = 0,3412
C_{400} = 0,3532
C_{500} = 0,3578
C_{700} = 0,3667

} la 15°C și 760 mm Hg.

Volumul gazelor de ardere pentru tona calcar

$$58{,}65 \times 14{,}809 = 868{,}6 \text{ m}^3.$$

Conţinutul de căldură al gazelor de ardere la tona calcar

$J_{80} = 868{,}6 \times 0{,}3350 \times 80 = 23\,280$ kcal

$J_{200} = 868{,}6 \times 0{,}3412 \times 200 = 59\,300$ kcal

$J_{700} = 868{,}6 \times 0{,}3667 \times 700 = 222\,960$ kcal.

5. Necesarul de aer pentru combustie

$$L_k = (L_0 + L_0F)B$$

$B = 58{,}65$; $F = 0{,}00$; $L_k = 554{,}7$ m³
$F = 0{,}05$; $L_k = 581{,}1$ m³
$F = 0{,}10$; $L_k = 610{,}2$ m³ } la tona calcar

Conţinutul de căldură al aerului de combustie

$C_{100} = 0{,}2976$
$C_{400} = 0{,}3033$
$B = 58{,}65$
$F = 0{,}05$

$J_{100} = 581{,}1 \times 0{,}2976 \times 100 = 17\,336$ kcal/t calcar

$J_{400} = 581{,}1 \times 0{,}3033 \times 400 = 70\,994$ kcal/t calcar.

6. Conţinutul de căldură al calcarului

la 100°C — $1000 \times 0{,}21 \times 100 = 21\,000$ kcal/t calcar

la 400°C — $1000 \times 0{,}21 \times 400 = 84\,000$ kcal/t calcar

la 700°C — $1000 \times 0{,}21 \times 700 = 147\,000$ kcal/t calcar.

7. Conţinutul de căldură al varului ars

la 100°C — $573{,}6 \times 0{,}18 \times 100 = 10\,325$ kcal/t calcar

la 400°C — $573{,}6 \times 0{,}18 \times 400 = 41\,300$ kcal/t calcar.

8. Date practice de la cuptorul cu ardere cu cocs de la Uzinele de produse sodice nr. 1:

B = 80 kg cocs de 7000 kcal
CO_2 = 41% volum
O_2 = 0,2% volum.

Cantitatea de căldură utilizată, după datele de mai sus, $80 \times 7\,000 = 560\,000$ kcal/t calcar. Această cantitate de căldură o vom lua ca bază în calculaţiile noastre ce urmează.

Volumul gazelor de ardere

$$V_k = V_0 + L_0F + \frac{k}{B} = 7{,}8 + 2{,}7 = 10{,}5 \text{ m}^3 N/\text{kg cocs}$$

Compoziţia gazelor de ardere.

CO_2 = 0,410 volum parţial
Rest = 0,590 volum parţial
1,000

Conţinutul de căldură al gazelor de ardere la 80°C

$$C_{80} = 0{,}3534$$

$80 \times 10{,}5 \times 0{,}3534 \times 80 = 23\,918$ kcal/t calcar

9. Bilanţul termic al cuptorului de var focărit cu cocs

Pierderi de căldură cu gazele de ardere la 80°C	23 918	kcal/t calcar
Căldura pentru descompunerea calcarului	411 723	kcal/t calcar
Pierderi de căldură cu varul ars la 100°C	10 325	kcal/t calcar
Pierderi calorice prin radiaţii etc	114 134	kcal/t calcar
	560 000	kcal/t calcar

În cele ce se expun mai jos se consideră ca bază întotdeauna un cuptor de aceeaşi mărime cu pierderile de căldură prin radiaţii, conductibilitate etc aceleaşi în sumă de 114 134 kcal la tona de calcar. Asupra acestora mai revenim.

10. Bilanţul termic al cuptorului focărit cu gaz metan:

Pierderi de căldură cu gazele de ardere la 80°C	23 280 kcal	— la 200°C	59 300 kcal
Căldura necesară pentru descompunerea calcarului	411 723 kcal	—	411 723 kcal
Pierderi de căldură cu varul ars la 100°C	10 325 kcal	—	10 325 kcal
Pierderi de căldură prin radiaţie	114 134 kcal		114 134 kcal
la tona de calcar	559 462 kcal		595 482 kcal
$58{,}65 \times 8060$	472 710 kcal		472 710 kcal
Deficit de căldură la tona de calcar	86 752 kcal		122 772 kcal

11. La cuptorul de var focărit cu gaz metan trebuie neapărat să ne limităm la un consum de 58,65 m³ gaz metan cantitate la care gazele de ardere mai au un conţinut de 38% CO_2.

Necesarul de căldură la cuptorul de var focărit cu cocs este de $80 \times 7\,000 = 560\,000$ kcal. La folosirea acestei cantităţi de căldură, în cazul focăririi cu gaz metan, conţinutul în CO_2 al gazelor de ardere ar fi mai mic şi anume:

560 000 : 8 060 = 70 m³ gaz metan, $F = 0$, CO_{2max} = = 36,2% vol

75 m³ gaz metan, $F = 0$, CO_{2max} = = 35,0% vol

12. Consumul de gaz metan la cuptoarele de var de la uzinele din Turda a fost de 110 m³ şi s-a obţinut un gaz cu un conţinut în CO_{2max}=30,4%. Construcţia acestui cuptor era însă nepotrivită. Conţinutul în CO_2 al gazelor, ţinînd seamă şi de excesul de aer, era în mod normal de 25—28%. Disponibilul de căldură, era după cele de mai sus, $110 \times 8\,060 = 886\,600$ kcal şi cantitatea de gaz de ardere 1 541,5 m³ la tona de calcar, avînd $F = 0{,}15$. La volum mai concura şi de trei ori cantitatea de gaze arse recirculate, deci $1\,541{,}5 + 330 = 1\,871{,}5$ m³.

13. Volumul gazelor arse şi cantitatea de bioxid de carbon la tona de calcar.

Gaz metan:	$58{,}65 \times 14{,}809 = 868{,}6$ m³	(15/760) =	= 823,3 m³N
	Umiditate		42,6
	Gaze arse uscate		780,7 m³N
	cu		296,7 m³ N CO_2
Cocs:	$80 \times 10{,}5$		840,0 m³
	cu		344,4 m³ N CO_2

14. Recircularea gazelor arse: 1 volum gaz metan/4 volume gaze arse, respectiv 1 volum gaz metan/7 volume gaze arse.

Volumul gazelor arse recirculate $58{,}65 \times 4 = 234{,}60$ m³
$58{,}65 \times 7 = 440{,}55$ m³

Conţinutul caloric al gazelor arse la raportul volumetric 1/4.

$J_{80} = 234{,}60 \times 0{,}3550 \times 80 = 6\,075$ kcal/t calcar

$J_{200} = 234{,}60 \times 0{,}3412 \times 200 = 16\,006$ kcal/t calcar

$J_{400} = 234{,}60 \times 0{,}3532 \times 400 = 33\,134$ kcal/t calcar

Conţinutul caloric al gazelor arse la raportul volumetric 1/7

$J_{80} = 440{,}55 \times 0{,}3350 \times 80 = 11\,001$ kcal/t calcar

$J_{200} = 440{,}55 \times 0{,}3412 \times 200 = 28\,012$ kcal/t calcar

$J_{400} = 440{,}55 \times 0{,}3532 \times 400 = 57\,996$ kcal/t calcar

Cantitatea de căldură ce se poate valorifica în cazul cînd gazele arse ce se recirculă se preîncălzesc de la 80°C la 400°C.

Preîncălzirea gazelor arse de la 80°C la 400°C

Gaze cu raportul volumetric

1/4 33 136 — 6 076 = 26 061 kcal/t calcar

1/7 57 996 — 11 001 = 46 995 kcal/t calcar

Preîncălzirea gazelor arse de la 200°C la 400°C

Gaze cu raportul volumetric

1/4 33 136 — 16 006 = 17 130 kcal/t calcar

1/7 57 996 — 28 012 = 29 984 kcal/t calcar

15. Recircularea gazelor de ardere la diferite diluţii a gazului metan este caracterizată prin:

— În toate cazurile gazele de ardere uscate, conţin 38% volum CO_2 şi 0,78% volum O_2.

— Compoziţia gazelor de ardere umede este mereu aceeaşi ca la punctul (4).

— Cantitatea de aer pentru ardere, ce se introduce în interiorul cuptorului este, de asemenea, în toate cazurile aceeaşi.

Dacă cantitatea de aer pentru combustie nu se schimbă, prin recircularea gazelor de ardere, atunci şi compoziţia gazelor de ardere rămîne neschimbată ($CO_2 = 38\%$) (4), necesarul de combustibil B devine de 5, respectiv de opt ori mai mare, ca la gazul metan şi corespunzător acestuia aerul pentru combustie L şi puterea calorifică interioară P_i la metru cub gaz de combustie a 5-a, respectiv a opta parte din cea a gazului metan.

Compoziţia şi volumul V al gazului ars, curat şi umed, de la cele trei gaze de combustie, înainte şi după diluare, nu sînt totuşi aceleaşi şi tot astfel nu sînt identice nici cifrele ce indică excesul de aer F.

Dacă gazele de ardere sînt reintroduse în interiorul cuptorului cu aceeaşi temperatură, cu care au părăsit cuptorul la partea superioară, atunci nu au loc pierderi de căldură prin recircularea gazelor de ardere.

Dacă gazele de ardere ce se amestecă cu gazul metan, au o temperatură de 400°C în loc de 0°C, atunci, faţă de focăritul cu gaz metan curat se introduce în cuptorul de var mai multă căldură, şi anume 113, respectiv 124 kcal, de fiecare metru cub gaz de combustie diluat, după cum se vede.

Conţinutul caloric al gazelor de ardere recirculate la 400°C ($C_{400} = 0{,}3532$) (4).

Raportul 1/4 $0{,}80 \times 0{,}3532 \times 400 = 113$ kcal/m³ amestec de gaz combustibil

1/7 $0{,}875 \times 0{,}3532 \times 400 = 124$ kcal/m³

Temperatura de ardere, teoretică, a gazului metan fără disociere:

$$t = \frac{8060}{10{,}930 \times 0{,}3720} = 1\,982°C \quad C_{1982} = 0{,}3720.$$

Temperatura de ardere, teoretică, după amestecarea cu gaze de ardere preîncălzite:

raportul 1/4

$$t = \frac{1612 + 113}{2{,}985 \times 0{,}3688} = 1\,568°C \quad C_{1568} = 0{,}3688$$

raportul 1/7

$$t = \frac{1008 + 124}{2{,}237 \times 0{,}3686} = 1\,375°C \quad C_{1375} = 0{,}3686.$$

Tabela 3

		Gaz metan curat	După diluare			
			Gaz metan 1 volum	Gaze de ardere 4 volume	Gaz metan 1 volum	Gaze de ardere 7 volume
Compoziţia gazelor de ardere	CH_4	99,17 % volum	19,836 % volum		12,398 % volnm	
	H_2	0,43 % volum	0,086 % volum		0,054 % volum	
	O_2	—	0,536 % volum		0,586 % volum	
	CO_2	—	26,320 % volum		28,788 % volum	
	N_2	0,39 % volum	42,484 % volum		46,432 % volum	
	H_2O	—	10,736 % volum		11,742 % volum	
Cifre proporţionale $CO_2 = 1$	b	1,008	2,167		2,428	
	o	2,002	0,849		0,589	
	M	7,536	4,114		3,341	
	W	2,004	1,094		0,879	
	K	11,72 % volum	18, 55 % volum		23,04 % volum	
Necesarul de gaz pentru încălzire, m³	B	58,75	293,25		469,20	
Necesarul teoretic de aer la fiecare m³	L_0	9,458 m³	1,866 m³		1,154 m³	
Cantitatea de aer folosită la fiecare m³	L	9,931 m³	1,986 m³		1,241 m³	
Cantitatea teoretică gaze de ardere	V_0	10,456 m³	2,865 m³		2,150 m³	
Cantitatea de gaze ardere reală	V	10,930 m³	2,985 m³		2,237 m³	
Cifra excesului de aer	F	0,050	0,0604		0,0701	
Volume parţiale a gazelor arse curate şi umede	CO_2	0,0908	0,1550		0,1844	
	H_2O	0,1819	0,1690		0,1584	
	O_2+N_2	0,7273	0,6754		0,6572	
Putere calorifică interioară	P_i	8 060 kcal/m³	1 612 kcal/m³		1 008 kcal/m³	

Dacă şi aerul pentru combustie se preîncălzeşte la 400°C, atunci se mai introduc în interiorul cuptorului următoarele cantităţi de căldură şi anume:

Conţinutul caloric al aerului pentru combustie la 400°C $C_{400} = 0{,}3033$ (5):

raportul 1/4 $1{,}986 \times 0{,}3033 \times 400 = 241$ kcal/m³ amestec de gaz combustibil

raportul 1/7 $1{,}241 \times 0{,}3033 \times 400 = 151$ kcal/m³ amestec de gaz combustibil.

După aceasta, temperatura teoretică de ardere a amestecului de gaz combustibil devine:

raportul 1/4

$$t = \frac{1\,612 + 113 + 241}{2{,}985 \times 0{,}3752} = 1\,756°C \quad C_{1756} = 0{,}3752$$

raportul 1/7

$$t = \frac{1\,008 + 124 + 151}{2\,237 \times 0{,}3718} = 1\,543°C \quad C_{1543} = 0{,}3718.$$

Aceste temperaturi sînt teoretice şi servesc numai pentru a evidenţia în ce măsură este influenţată temperatura prin recircularea gazelor de ardere şi prin preîncălzire.

Temperatura pentru volatilizarea CO_2 din piatra de var şi la presiunea de 760 mm Hg, se cunoaşte că este de 856°C

Cantitatea de căldură utilizată pentru valorificarea bioxidului de carbon din piatra de var, coboară temperatura din interiorul cuptorului, fapt în urma căruia temperatura maximă este mai mică de cît cea calculată mai sus.

Temperatura maximă din interiorul cuptorului se poate determina prin conuri pirometrice sau alte mijloace.

Situația calorică

S-a luat apriori ca necesar de căldură pentru un cuptor de var corespunzător, cantitatea de 560000 kcal la tona de calcar, din care 114 134 kcal sînt pierderi prin radiații, conductibilitate etc. In felul acesta, ar fi necesar $B = 70$ m³ gaz metan la care însă, conținutul de CO_2 al gazelor de ardere uscate, este numai de 36,2% (11). In cuptorul de var în care focărirea se face cu gaz metan, nu are voie să se ardă mai mult ca maximum $B = 58{,}65$ m³ gaz metan cu un exces de aer $F = 0{,}05$, pentru ca să se ajungă la o concentrație de 38% CO_2 (3). Cantitatea de căldură ce se degajă din acesta, de 472 710 kcal nu este suficientă pentru arderea completă a varului și pentru acoperirea pierderilor inerente de căldură. La această cantitate de căldură, dacă temperatura gazelor de ardere este 80°C și temperatura varului ars ce se scoate din cuptor 100°C, deci destul de coborîte, rămîne o cantitate de căldură de 86 752 kcal neacoperită (10). Ca urmare a acestui fapt, pentru a nu se stînjeni conducerea în bune condiții a arderii varului, trebuie ca pierderile de căldură prin răcire în zonele de ardere și de răcire să fie acoperite prin consum mărit de gaz metan. Aceste pierderi sînt greu de stabilit prin măsurători. De aceea, în calculațiile noastre anterioare am luat ca bază de calcul cantitatea de căldură la tona de calcar, presupunînd că avem de-a face cu un cuptor de aceeași mărime.

Cantitatea de căldură ce lipsește, poate fi completată parțial prin preîncălzirea aerului pentru combustiune și a gazelor de ardere recirculate parțial prin încălzirea suprafeței exterioare a cuptorului. Aceasta poate fi interpretată și în sensul că în loc de izolație termică, să fie utilizată încălzirea exterioară a suprafeței zidului. Prin încălzirea exterioară, diferența de temperatură între temperatura interioară a peretelui și suprafața exterioară, mai mult sau mai puțin încălzită a peretelui este mai mică, și corespunzător acesteia și pierderile de căldură prin răcire. Această situație o vom reda în bilanțul termic de mai jos, așa ca și cum am avea de-a face cu o radiație de căldură dinafara cuptorului înspre interior, respectiv ca și cum ar fi o preluare de căldură care ar diminua pierderile presupuse de 114 134 kcal (diagrama 3).

La un cuptor cu gaz metan recircularea gazelor de ardere trebuie neapărat adaptată la situație, pentru ca operația de focărit să se desfășoare fără impedimente. Prin preîncălzirea gazelor de ardere recirculate la 400°C se poate introduce în cuptor, la de patru ori cantitatea de gaze de ardere, 26 161 kcal și la de șapte ori cantitatea de gaze de ardere 46 995 kcal (14). Prin recircularea gazelor de ardere la o temperatură a acestora de 80°C intră în interiorul cuptorului o cantitate de căldură de 6 075 kcal, respectiv 11 001 kcal, ce nu se utilizează ci circulă permanent prin cuptor afară și înăuntru (diagrama 3) și la un amestec 1/7 cu gaze recirculate, puterea calorifică a acestora — de 1 008 kcal — și temperatura teoretică de ardere de 1375°C, a amestecului de gaz combustibil este comparabilă cu cele ale gazului de la cuptoarele înalte (15).

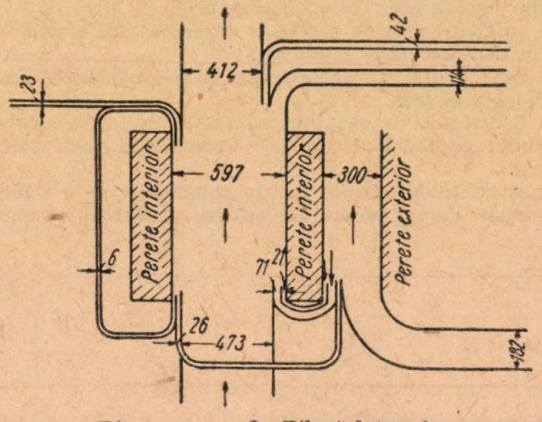


Diagrama nr. 3. Bilanțul termic

Cantitățile de căldură ce încă lipsesc, în valoare de 86 752—26 061 = 60 691 kcal, respectiv 86 752—46 995 = 39 757 kcal pot fi completate prin încălzirea exterioară a peretelui cuptorului de var. Pentru acest scop putem să punem la dispoziție 300 000 pînă la 400 000 kcal, aceasta înseamnă 40—50 m³ gaz metan, la tona calcar prin care putem să acoperim cantitatea de căldură de 60 691 kcal, respectiv 39 757 kcal, ce lipsește, dar care relativ este destul de mică.

Cantitatea de gaz metan de 40—50 m³ despre care s-a vorbit mai sus, nu poate fi socotită ca fiind prea mare dacă ținem seama că la cuptoarele de var de la uzinele din Turda s-au folosit cel puțin 110 m³ gaz metan, cifră la care fabricația era totuși rentabilă (12). Trebuie să ne gîndim că ținta noastră nu este să economisim gazul metan, ci în primul rînd să obținem gaze de ardere bogate în CO_2. O mică parte din căldura ce rezultă în focăritul exterior, se pierde prin gazele arse evacuate la coș. Cea mai mare parte a acesteia este însă cedată prin radiație și conductibilitate. Dacă temperatura suprafeței exterioare a peretelui se apropie sau depășește temperatura suprafeței interioare a peretelui, atunci pierderile de căldură prin radiație și conductibilitate ale zonelor de ardere și preîncălzire sînt minimale și poate să aibă loc o radiație de căldură înspre interiorul cuptorului.

La un focărit corespunzător, aplicat în exteriorul peretelui cuptorului, poate să survină și

cazul că pătrunde în interiorul cuptorului mai multă căldură decît lipseşte, fapt prin care se poate reduce cantitatea $B = 58{,}65$ m³gaz metan, determinată, realizînd şi prin aceasta o creştere a conţinutului de CO_2 din gazele de ardere. Dacă, de exemplu, cantitatea de gaz metan folosită coboară pînă la $B = 51{,}08$ m³ (58,65—51,08) 8060 = 61,014 kcal, atunci gazele de ardere ajung un conţinut în CO_2 de 40,7% volum (3).

Este posibil să se introducă căldura în interiorul cuptorului şi în alt mod, şi anume prin preîncălzirea calcarului şi prin preîncălzirea aerului pentru combustiune. Dacă de exemplu, calcarul se introduce în cuptorul de var preîncălzit la 700°C atunci şi gazele de ardere se încălzesc la 700°C. Prin aceasta, am încercat să cedăm gazelor de ardere 147 000 kcal (6), deci o cantitate de căldură mai mică decît conţinutul caloric efectiv al gazelor de ardere de 229 960 kcal la tona de calcar (4). In felul acesta cantitatea de căldură introdusă ar părăsi din nou cuptorul cu gazele de ardere. Acest procedeu este deci fără rost.

Dacă însă se încălzeşte aerul pentru combustie la 400°C şi varul complet ars ar părăsi cuptorul tot cu 400°C, atunci aerul preîncălzit aduce 70 667 kcal faţă de conţinutul caloric al varului ars de 41 300 kcal, deci o diferenţă de 29 367 kcal în interiorul cuptorului de var. Acest din urmă procedeu este rentabil.

A. Necesarul de căldură al cuptorului de var pentru gaz metan la tona de calcar.

Temperatura gazelor de ardere	80°C	200°C
Pierderi de căldură prin gazele de ardere (4)	23 280 kcal	53 300 kcal
Căldură utilă (2)	411 723 kcal	411 723 kcal
Căldura ce părăseşte cuptorul cu varul ars la 400°C (7)	41 300 kcal	41 300 kcal
Pierderi prin radiaţie, conductibilitate etc(9)	114 134 kcal	114 134 kcal
Total . . .	590 437 kcal	626 457 kcal

B. Cantitatea de căldură ce stă la dispoziţie în urma preîncălzirii la 400°C a gazelor de ardere ce se recirculă şi a aerului pentru combustie.

C. Cantitatea de căldură care circulă în permanenţă prin cuptorul de var cu gazele de ardere recirculate (3) (diagrama 3).

D. Cantitatea de căldură ce lipseşte şi care trebuie înlocuită prin căldură din focărit extern.

Din cele expuse mai sus, se vede că în cazul II, necesarul total de căldură abea poate fi acoperit prin preîncălzirea gazelor de ardere recirculate şi a aerului pentru combustiune. Dimpotrivă, pentru celelalte cazuri (I, III şi IV) căldura ce lipseşte, trebuie să fie înlocuită prin aport de căldură din exterior, prin focărit exterior. Cu privire la aceasta, cazul III prezintă valoarea cea mai puţin acceptabilă, de 65 623 kcal, care se datoreşte faptului că gazele de ardere părăsesc cuptorul cu 200°C, lucru ce poate surveni foarte uşor la cuptoarele de var încălzite cu gaz metan, cînd acestea nu sînt suficient de înalte.

Dacă însă temperatura gazelor de ardere s-ar ridica numai printr-o încălzire exterioară (focărit exterior), această situaţie schimbă cele expuse mai sus.

Cantităţile de căldură, potrivit celor expuse mai sus, ce trebuie completate, nici nu sînt aşa de mari. După părerea noastră, în felul acesta s-ar putea eventual introduce în exteriorul cuptorului cantităţi de căldură mult mai mari. Dacă de exemplu (repetăm aceasta) prin focărit exterior, se introduce în cuptor o cantitate de căldură mai mare decît cea stabilită mai

Tabela 4

Cazul	I	II	III	IV
Temperatura gazelor de ardere	80°C	80°C	200°C	200°C
Raportul între gaz metan şi gaze de ardere	1 : 4	1 : 7	1 : 4	1 : 7
Cantitatea de căldură rezultată din arderea a 58,65 m³ gaz metan (3)	472 710	472 710	472 710	472 710
Conţinutul în căldură al gazelor de ardere de la 80°C, respectiv 200°C pînă la 400°C (4)	26 161	46 995	17 130	29 984
Conţinutul de căldură al aerului pentru combustiune la 400°C (5)	70 994	70 994	70 994	70 992
Total . . .	569 765	590 699	560 834	573 688

Tabela 5 a

Cazul	I	II	III	IV
	6 075	11 001	16 006	28 012

Tabela 5 b

Cazul	I	II	III	IV
Căldura necesară după A	590 437	590 436	629 457	626 457
Căldură disponibilă conform *B*.	569 765	590 699	560 834	573 688
Lipsă de căldură, diferenţă . . .	— 220 672	+ 262	— 65 623	— 52 791

sus, care ar lipsi la aceeaşi cantitate de gaz metan ce se arde în interiorul cuptorului, se poate trage mai mult var ars, iar în felul acesta se măreşte capacitatea de producţie a cuptorului şi scade de la sine consumul în gaz metan la tona de calcar. Ca urmare a acestui fapt, totodată creşte şi concentraţia în CO_2 a gazelor de ardere.

Cuptorul de var ce se focăreşte cu gaz metan, trebuie să fie relativ destul de înalt pentru ca toată cantitatea de căldură ce ne stă la dispoziţie în interiorul cuptorului, să fie bine utilizată. Un cuptor de var care are sus 3 m şi 5,5 m ∅ trebuie să fie construit cu o înălţime de cel puţin 25 m şi anume, trebuie să aibă o zonă de preîncălzire de 12 m, o zonă de ardere de 8 m şi o zonă de răcire de 5 m înălţime, în total 330 m³ (fig. 1). Deoarece nu dispunem de date experimentale speciale, în această direcţie, productivitatea unui astfel de cuptor poate fi stabilită numai empiric.

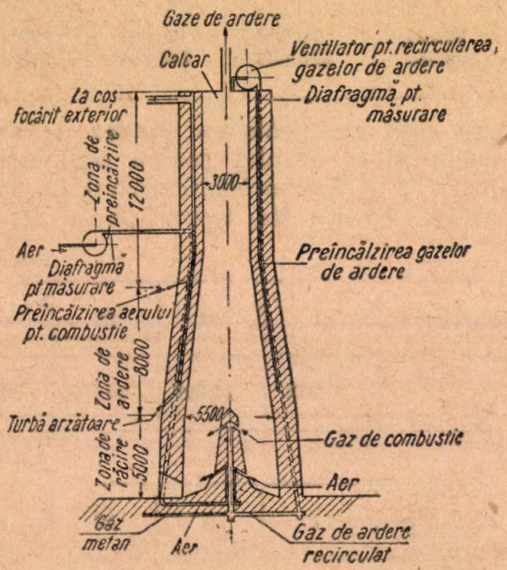


Fig. 1

In peretele cuptorului de var se va prevedea un gol pentru încălzirea din exterior; aici are loc şi preîncălzirea gazelor de ardere recirculate şi a aerului pentru combustiune (fig. 1). Peretele interior al cuptorului este construit din cărămizi de şamotă de 45 cm lăţime. Vine apoi un gol de circa 20 cm lăţime. Peretele dinafară este construit din cărămizi de şamotă de circa 20 cm lăţime şi însfîrşit, din cărămidă obişnuită. Corectitudinea dimensionării trebuie verificată de un constructor. Golul va fi întrerupt prin cărămizi de şamotă în mai multe locuri (ca în fig. 2), pntru, ca gazele de ardere fierbinţi provenind din focăritul exterior, să parcurgă un drum paralel.

Focăritul exterior se face prin 12—15 turboarzătoare de jur împrejurul cuptorului. Este foarte util să avem un focărit cu flacără scurtă, caz în care întregul gol pereţii dintre cuptorului poate fi umplut cu bucăţile de şamotă poroasă.

Revine constructorului de cuptor, sarcina de a construi un cuptor masiv şi stabil, dealtfel asemenea cuptoare cu goluri în pereţi, s-au mai construit.

Gazele de ardere sînt pompate la fabricarea sodei amoniacale printr-un ventilator puternic, iar gazele de ardere ce se recirculă sînt pompate printr-un ventilator mai mic, mai întîi la preîncălzire şi apoi în interiorul cuptorului. Gazele de ardere, trebuie neaparat amestecate foarte bine cu gazul metan, înainte de intrarea lor în cuptor. Aerul pentru combustie, este, de asemenea, presat în interiorul cuptorului cu ajutorul unui ventilator sau mai bine cu un compresor centrifugal, după ce în prealabil a fost preîncălzit.

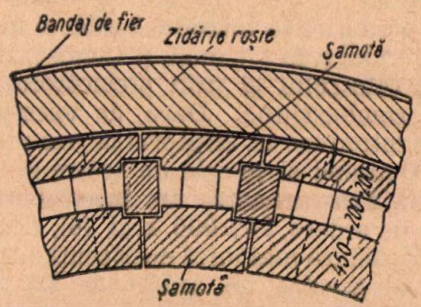


Fig. 2

Atît volumul gazelor arse ce se recirculă, cît şi volumul aerului pentru combustie, trebuie măsurate cît mai precis înainte de preîncălzire, cu ajutorul orificiilor calibrate.

Gazele arse, provenind de la focăritul exterior, sînt colectate la partea superioară a cuptorului într-un colector circular şi sînt conduse la un coş propriu.

Concluzii

Este de mică importanţă dacă cifrele indicate mai sus nu corespund întocmai cu datele reale. Principalul lucru este că se dovedeşte faptul că folosind diferitele condiţii lucru şi elementele ce ne stau la îndemînă, se poate coborî cantitatea

de gaz metan ce se arde în interiorul cuptorului în așa măsură, încît să se obțină gaze de ardere bogate în CO_2, pentru a fi corespunzătoare fabricației sodei amoniacale. Procedeele care conduc la aceasta sînt următoarele :

1. *Recircularea gazelor de ardere.* Aici putem merge pînă la o proporție de 1/7 gaze arse.

a) Coborîrea temperaturii de ardere prea mari a gazului metan pentru evitarea suprarderii și sinterizării varului și totodată pentru evitarea topirii pereților cuptorului de var.

b) Mărirea vitezei de intrare a amestecului de gaz combustibil în interiorul cuptorului obținîndu-se prin aceasta o repartizare uniformă a flăcării între bucățile de calcar.

c) Lărgirea zonei de ardere și ca urmare a acestui fapt, cuptorul de var poate fi construit mai larg (cu un diametru mai mare). Urmările acestui fel de a lucra este o ardere uniformă și fără întreruperi.

2. *Încălzirea suprafeței exterioare a peretelui cuptorului.* Prin aceasta, realizăm coborîrea diferenței de temperatură dintre temperaturile suprafețelor exterioare și interioare a peretelui cuptorului, fapt prin care se micșorează pierderile prin radiație și conductibilitate.

In urma faptului că, cantitatea de gaz metan este reglabilă între limite mai mari, acest procedeu asigură în practică, realizarea scopului principal.

3. *Preîncălzirea gazelor de ardere ce se recirculă.* Aceasta are loc odată cu încălzirea exterioară a pereților cuptorului și poate merge pînă la 400°C.

4. *Preîncălzirea aerului pentru combustie.* Aceasta se face simultan ca și la punctul 3. Cu toate că, prin aceasta se pot introduce în interiorul cuptorului cantități destul de mari de căldură, este totuși mult mai avantajos să se țină temperatura mai joasă și să se forțeze focăritul după punctul 2, pentru ca prin aceasta varul ars să poată fi tras din cuptor cu o temperatură mai coborîtă.

Bibliografie

[1] *Kertesz Z.* : Rechnerische Betrachtungen über Verbrennungsvorgaenge und Abgasverluste bei Feuerungen, insbesondere bei Kalk – und Zementöfen.

★

ОСНОВЫ КОНСТРУКЦИИ ПЕЧИ ДЛЯ ОБЖИГА ИЗВЕСТИ, ПОДОГРЕВАЕМОЙ ГАЗОМ МЕТАНОМ И ПРОИЗВОДЯЩЕЙ ГАЗЫ С ЗНАЧИТЕЛЬНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ CO_2

Резюме

Автор уточняет принципы сооружения печи для обжига извести, подогреваемой газом метаном и дающей газы с значительным содержанием CO_2. Рекомендуется снижение температуры обжига путем уменьшения содержания кислорода в смеси топочных газов.

★

GRUNDSÄTZE FÜR DEN BAU EINES MIT METHAN ERHITZTEN KALKOFENS, DER CO_2-REICHE GASE ERZEUGEN SOLL.

In diesem Artikel bespricht der Verfasser die Grundsätze für die Errichtung eines Kalkofens mit Methangasbeheizung der an CO_2-reiche Gase erzeugen soll und empfiehlt die Herabsetzung der Brennstofftemperatur durch Verminderung des Sauerstoffgehaltes der brennbaren Gasmischung.

MĂSURAREA DEBITELOR CU AJUTORUL DIAFRAGMELOR

Ing. A. GIULEA

Aparatele de măsură pentru controlul debitelor, joacă un rol important în tehnica modernă, urmărindu-se de la caz la caz, scopuri bine determinate :

a) Stabilirea producției de apă, abur, gaze, aer comprimat, leșii, acizi etc, la diferitele instalații chimice, energetice etc, constituie o condiție esențială pentru cunoașterea indicilor tehnico-economici.

b) Controlul bunei funcționări a instalațiilor sau agregatelor, prin verificarea cifrelor de consum specifice, poate duce la descoperirea unor eventuale neetanșeități, pierderi, consumuri excesive sau abuzive etc.

c) Reglarea sau punerea la punct a instalațiilor sau agregatelor prin stabilirea consumurilor sau a debitelor optime.

d) Stabilirea pe cale experimentală a diferitelor date necesare îmbunătățirii procesului tehnologic, proiectări de noi agregate și instalații, dezvoltări etc.

In sectorul industriei chimice, măsurarea debitelor cu ajutorul diafragmelor are o aplicație cît se poate de variată. Se măsoară în :

Sectoarele productive :

— consumul de abur de încălzire la diferitele aparate chimice, autoclave, evaporatoare, coloane de distilare, uscătoare etc ;

— consumul de abur al mașinilor de forță, turbopompe, turbocompresoare etc ;

— consumul sau producția de lichide, apă de răcire etc. ;

— consumul sau producția de gaze, de natură diferită.

Sectoarele energetice și auxiliare :

— debitul de abur al cazanelor de abur ;

— consumul de abur al turbogeneratoarelor. turbopompelor etc ;

— debitul de aburi de evacuare al turbinelor, mașinilor, întrebuințat pentru încălzire ;

— consumul de apă rece și caldă pentru alimentarea cazanelor cu abur ;

— consumul de apă de răcire la condensatoare, motoare Diesel, răcitoare de ulei etc ;

— consumul de gaze și aer pentru combustie.

I. Metoda de măsură

Cele mai răspîndite debitmetre sînt acelea cu diafragmă.

Se introduce în conductă al cărui mediu trebuie măsurat, un obstacol în forma unei diafragme, care produce o reducere a secțiunii de trecere (fig. 1). Rezultă o strangulare a fluxului, viteza de curgere crește în secțiunea diafragmei, avînd aici ca urmare o cădere a presiunii.

Se măsoară cu ajutorul tuburilor manometrice presiunea înainte și după diafragmă. Dife-

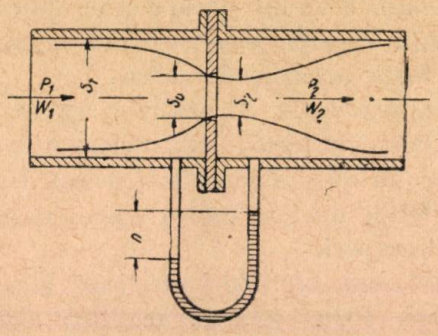


Fig. 1. Curgerea fluidului prin diafragmă

rența între cele două presiuni — presiunea diferențială — este direct proporțională cu viteza mediului și prin urmare poate servi ca măsură pentru calcularea debitului.

Instalația de măsură cuprinde :

a) Diafragma montată între două flanșe ale conductei. Diafragma fiind un disc prevăzut cu o deschidere centrală.

b) Conductele pentru transmisia presiunii diferențiale de la diafragmă la aparatul de măsură.

c) Aparatul de măsură al presiunii diferențiale, cel mai simplu fiind manometrul diferențial cu tub U.

Avantajele acestei metode sînt :

— Instalația simplă.

— Cheltuieli de întreținere foarte reduse.

— In conducta principală a fluidului se montează numai diafragma, deci o piesă robustă.

— Intrebuințarea universală pentru orice debit, pînă la temperaturile și presiunile cele mai mari, atît pentru lichide, abur și gaze.

— Precizia de măsură este bună, practic = 1,5%.

II. Date constructive

1. Construcția diafragmei. O diafragmă este arătată în fig. 2 și se compune din următoarele piese :

camera pentru presiunea primară (+);

diafragma propriu zisă ;

camera pentru presiunea secundară (—).

Camerele pentru presiunea primară (+) și presiunea secundară (—) sînt construite pentru

fixarea centrică a diafragmei şi preluarea cît mai exactă a presiunilor în imediata vecinătate a diafragmei.

Cele două camere împreună cu diafragma se montează între două flanşe ale conductei al cărui debit se măsoară.

In construcţia diafragmei se respectă următoarele prescripţii :

a) Punctul cel mai îndepărtat al secţiunei circulare de prelucrarea presiunii primare de

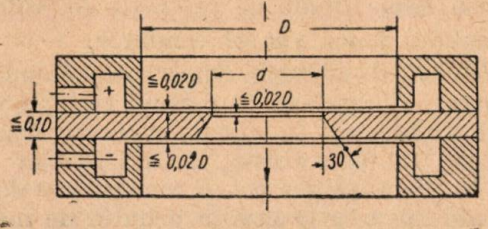


Fig. 2. Diafragmă principiu.

la faţa diafragmei, nu trebuie să fie la o distanţă mai mare de 0,02 *D*.

b) Punctul cel mai îndepărtat al secţiunii circulare de preluarea presiunii secundare de la faţa diafragmei, nu trebuie să fie la o distanţă mai mare de 0,13 *D*.

c) Deschiderea centrală (orificiul) nu poate fi cilindrică pe o porţiune mai mare decît 0,02 *D*, restul urmînd a fi executat conic sub un unghi egal sau mai mare de 30°.

Materialele întrebuinţate la construcţie, variază după natura mediului de măsură. In general, se întrebuinţează oţelul aliat.

2. Montajul diafragmei. Diafragma poate fi montată la conducte orizontale sau verticale. Aparatul de măsură poate fi plasat mai sus sau mai jos decît diafragma.

Pentru lichide, se recomandă ca aparatul de măsură să fie aşezat mai jos decît diafragma.

Pentru abur aparatul de măsură se plasează pe cît posibil mai *jos* decît diafragma care tre-

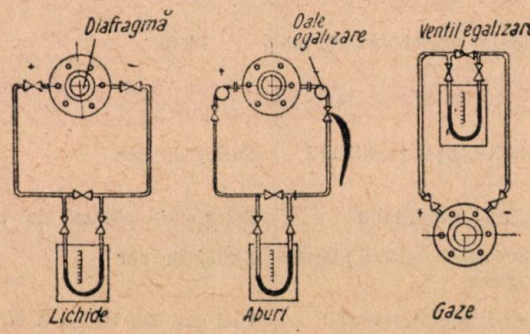


Fig. 3. Schema de principiu a diafragmei pentru măsurarea debitelor.

buie să fie prevăzută cu vase de condens pentru vapori.

Pentru gaze, poziţia cea mai indicată a aparatului de măsură, este mai sus decît diafragma. Fig. 3 arată realizarea practică a montajului diafragmei, pentru cele trei cazuri amintite mai sus.

Alegerea locului de montaj este o operaţie importantă, diafragma trebuind să fie astfel situată, încît să se găsească într-o zonă unde curentul fluidului nu este supus la perturbaţii.

Pentru a asigura aceste condiţii, este necesar a se asigura o porţiune dreaptă minimă înainte şi după diafragmă.

In tabela 1 sînt date distanţele minime necesare pentru porţiunile drepte înainte şi după diafragmă.

Distanţe minime necesare pentru montajul diafragmei normalizate

I — distanţă minimă dreaptă înaintea diafragmei ;
E — distanţă minimă dreaptă după diafragmă ;
$M = \frac{d^2}{D^2}$, în care *d* — diametrul diafragmei la temperatura de funcţionare, *D* — diametrul conductei la temperatura de funcţionare.

Tabela 1

Cauza perturbaţiei curentului		Distanţa minimă a porţiunii drepte raportată la diametrul conductei *D*		
		$m = 0,25$	$m = 0,25 - 0,5$	$m = 0,5 - 0,7$
Cot simplu sau dublu	*I*	2 *D*	5 *D*	10 *D*
Reducţie de la 1,5 *D* la 1*D*	*I*	5 *D*	10 *D*	20 *D*
Ventil deschis, cot dublu în plan, piesă *T*, lărgirea conductei de la 0,6 la 1*D*	*I*	10 *D*	15 *D*	30 *D*
Cot dublu în spaţiu . . .	*I*			
Cot simplu sau cot dublu în plan, piesă *T*, reducerea sau lărgirea conductei şi ventil de chis	*E*	2 *D*	2 *D*	2 *D*
Cot dublu în spaţiu şi vană semideschisă	*E*	2 *D*	4 *D*	4 *D*

După cum reiese din tabelă, distanţa minimă creşte proporţional cu raportul *m*, deci se recomandă raporturi mici pentru a reduce erorile provenite din cauza perturbaţiilor curentului.

Inaintea diafragmei, conducta trebuie să fie netedă fără stropi de sudură, iar garniturile nu au voie să fie montate excentric sau să aibă un diametru mai mic decît conducta, deoarece pot produce perturbaţii în curentul mediului. Se vor evita, de asemenea, orice piese interne (obstacole) care ar putea deranja, cum ar fi de exemplu tuburi pentru barometre etc.

Diafragma se va monta perfect centric faţă de conductă, verificîndu-se prin măsurări poziţia exactă. La montajul diafragmei se va observa cu mare strictete sensul de curgere, muchia ascuţită trebuind să fie la intrare, adică la partea (+).

Conductele de măsură să aibă o pantă cît mai redusă 1 : 10, evitînd sacii de aer. La măsurarea aburilor şi gazelor se impun şi alte condiţii ; vase de condensare, egalizare, aerisire etc.

III. Aplicații speciale

Măsurarea lichidelor și gazelor corosive. In literatura de specialitate se găsesc prea puține indicații cu privire la acest gen de măsurători, motiv pentru care se va insista mai detaliat asupra lor, avînd în vedere că interesează în cea mai mare măsură industria chimică.

In industria chimică se pune frecvent problema măsurării debitului pentru lichide și gaze corosive.

Aceste fluide au o acțiune mai mult sau mai puțin corosivă asupra metalelor instalației de măsură, adică asupra diafragmei, conductelor de măsură etc. Foarte multe lichide și gaze intră în reacție cu lichidul din spațiul de măsură (apă, mercur, etc) făcînd măsurătoarea imposibilă.

Pentru a face posibilă măsurarea acestor fluide, s-au studiat și pus la punct simultan:

metalele și materialele anticorosive;
sistemele de protecție;
montajele instalației de măsură.

1. *Metalele și materialele anticorosive.* In tabela 2 sînt arătate pentru o serie de lichide și gaze corosive materialele și sistemele de protecție cele mai corespunzătoare. Se observă că în majoritatea cazurilor, oțelul inoxidabil corespunde cerințelor. Pentru cazuri speciale se construiesc diafragme din gresie sau materiale plastice.

La conductele de măsură și debitmetru — care sînt apărate contra acțiunii corosive, prin așa zisele fluide de protecție — problema materialului joacă un rol secundar.

2. *Sisteme de protecție.* După cum s-a amintit, conductele și aparatul de măsură sînt protejate prin introducerea în circuit a unui fluid de protecție. In felul acesta, mediul agresiv fiind ținut la distanță nu poate coroda metalele și nu poate intra în reacție în lichidul de măsură propriu zis.

Sistemele de protecție, prevăd întrebuințarea ca medii separatoare, gaze sau lichide.

Tabela 2

Metale și sisteme de protecție pentru măsurarea fluidelor corosive

Fluidul	Starea fizică	Se întrebuințează la:	Metale pentru diafragme, ventile, vase separatoare	Sistemul de protecție
Amoniac	lichid gazos	Fabrici de azot Frigorifere Cocserii	Oțel, aluminiu, oțel inoxidabil. Nu se admite cuprul sau aliajele	Benzen
Nitrat de amoniu	lichid	Uzine chimice	Aluminiu pur, oțel inoxidabil. Nu corespund cuprul și aliajele	Ulei sintetic Debro A 30 S, și T 64
Acetilena	gazos	Sudură autogenă, fabrici de cauciuc	Aluminiu, oțel simplu și inoxidabil. Nu se admite cuprul și aliajele	Fără
Acid acetic	lichid	Mătase artificială	Cupru, oțel inoxidabil, aluminiu	Ulei sintetic Debro, A 30 S și T 64
Acid azotic 20—50%	lichid	Uzine chimice	Oțel inoxidabil, aluminiu pur	Idem
Acid clorhidric, max 30%	lichid	Uzine chimice	Argint, materii plastice (mipolam)	Idem
Acid sulfuric 0—5% 5—75% 75—96%	lichid	Uzine chimice	Oțel inoxidabil plumb, cvarț, mipolam	Idem
Anhidridă sulfurică	gazos	Uzine chimice, metalurgice	Oțel, aluminiu, oțel inoxidabil	Suflaj de aer
Benzen	lichid	Rafinării petrolifere	Aluminiu, oțel inoxidabil	Soluție de clorură de var
Clor	gazos lichid	Uzinele chimice celuloză	Plumb, termisilid, materii plastice haveg, gresie	Suflaj de aer
Clorură de sodiu soluție	lichid	Saline, fabrici de sodă	Bronz, alamă, oțel inoxidabil	Ulei sintetic Debro A 30 S și T 64
Gaz de cocs Fenol	gazos lichid vapori	Cocserii Rafinării	Aluminiu, oțel, bronz	Fără Soluție de clorură de bariu
Sodă caustică (leșie)	lichid	Uzinele chimice	Aluminiu, oțel inoxidabil	Ulei sintetic Debro A 30 S și T 64
Sulfură de carbon	gazos	Cocserii metalurgice	Oțel, nichel, oțel inoxidabil Aluminiu, oțel, bronz	Fără

După felul de introducere a mediului separator, distingem sisteme de protecție cu : suflaj de gaz ; suflaj de lichid ; vase separatoare.

a) Sistemul de suflaj de gaz (fig. 4). Se întrebuințează în cazul măsurării gazelor agresive. Instalația se compune dintr-un tub de oțel conținînd gazul de protecție, care este în general aerul, azotul, bioxidul de carbon

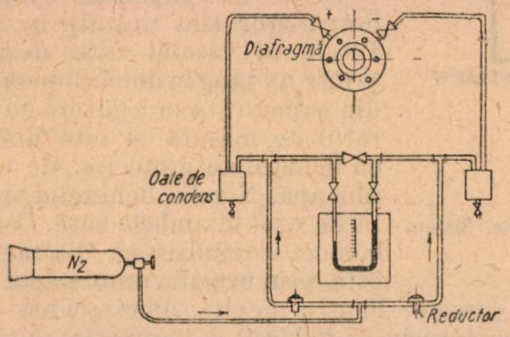


Fig. 4. Montajul debitmetrelor cu diafragmă pentru lichide, abur și gaze.

etc. Prin intermediul a două reductoare speciale, se introduce în mod permanent, o cantitate constantă de gaz, circa 30 l/h. Gazul de protecție, curgînd în cantități așa de mici, nu provoacă perturbații în circuitul de măsură.

Gazul de protecție se introduce în circuit, cît mai aproape de aparatul de măsură. Curgînd în permanență și cu viteză redusă spre diafragmă împinge particulele gazului corosiv înapoi în conducta principală. In felul acesta, conductele de măsură sînt umplute permanent aproape numai cu gazul de protecție, iar aparatul de măsură se găsește la adăpost de orice mediu agresiv.

La măsurarea gazelor ușoare, gaze de furnal și la întrebuințare aerului ca gaz de protecție pot surveni erori apreciabile din cauza diferenței mari între greutățile specifice ale gazelor, Deci, se va avea totdeauna în vedere acest lucru.

b) Sistemul de suflaj de lichid (fig. 5).

Se întrebuințează în cazul măsurării lichidelor corosive. In circuitul de măsură se introduce, în mod permanent și în cantități constante, un lichid de protecție, pompat cu ajutorul unei pompe, sau dintr-un rezervor prin intermediul unor capilare sau diafragme de dozare. Cantitatea de lichid suflat nu trebuie să fie prea mare, căci poate avea ca urmare o cădere simțitoare de presiune în conductele de măsură și deci poate conduce la o falsificare a măsurătorii debitului. Lichidul de protecție trebuie să fie mai ușor decît lichidul din manometrul diferențial și să nu reacționeze chimic cu acesta.

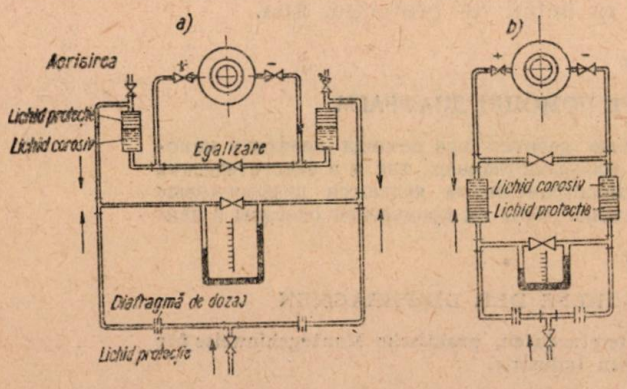


Fig. 5. Montajul debitmetrelor cu diafragmă pentru gaze corosive. Sistem de protecție cu suflaj de gaz.

c) Sisteme cu vase separatoare. Sistemul se întrebuințează pe o scară întinsă la măsurarea lichidelor corosive, uleiurilor și soluțiilor alimentare.

Și aici se lucrează cu un lichid de protecție, cu singura deosebire că acest lichid *nu circulă*. Lichidul de protecție se găsește în conductele de măsură și în contact direct cu lichidul din aparatul de măsură. Lichidul de protecție trebuie să fie mai ușor decît lichidul din manometrul diferențial și să nu intre în combinație chimică cu acesta. Lichidele de protecție uzuale sînt trecute în tabela 3.

Tabela 3

Lichide de protecție pentru măsurarea fluidelor corosive

Nr.	Lichidul de protecție	Densitatea kg/dm³	Protejează în contra
1	Apă	1,00	Uleiuri ușoare slab corozive
2	Etil glicol	1,15	Frigului pînă la — 30°C
3	Soluție de clorură de bariu	1,27	Uleiuri grele impurificate sau corozive, Metadiclorbenzen, propan lichid, petrăl brut
4	Ulei sintetic Debro — A 30 S	1,35	Leșii (sodă caustică, sulfiți), acizi (clorhidric, sulfuric, azotic) Amoniac nitrat de amoniu
5	Ulei sintetic Debro — T 64	1,55	Idem, în special acolo unde se cere o densitate mai mare
6	Benzen	0,88	Amoniac gazos sau lichid peste-50°C
7	Ulei frigorifer	0,925	Amoniac gazos sau lichid sub — 5°C

Vasele separatoare servesc pentru transmiterea indirectă a impulsului presiunii diferențiale. Aceste vase se montează cît mai aproape de diafragmă. Fiind în contact cu mediul corosiv, trebuie construite dintr-un metal corespunzător. Volumul, respectiv suprafața orizontală a vaselor separatoare, trebuie să fie suficient de mare, pentru a asigura constanța nivelului lichidului de protecție, la variația de presiune diferențială. Suprafața lichidului în vasul separator, este de circa 100 de ori mai mare decît secțiunea coloanei de mercur sau apă din manometrul diferențial.

Vasele separatoare au formă cilindrică, sau formă dreptunghiulară. Vasele de formă cilindrică sînt reprezentate în fig. 6. Diametrul lor

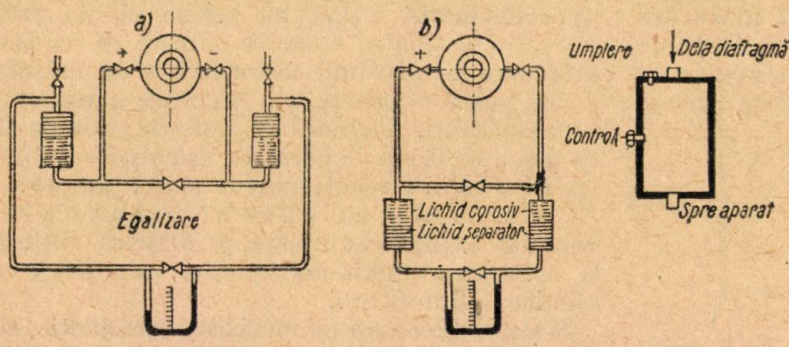


Fig. 6. Montajul debitmetrelor cu diafragmă pentru lichide corosive. Sistem de protecţie cu suflaj de lichid.

variază între 100—150 mm, iar înălţimea de la 250 la 350 mm. Sînt prevăzute cu orificii de umplere şi prea plin, ce pot fi astupate prin şuruburi. In fig. 6 sînt redate două montaje cu vase separatoare cilindrice, unul pentru cazul cînd lichidul de protecţie este mai uşor decît lichidul corosiv care se măsoară, respectiv cînd lichidul de protecţie este mai greu. Montajul prevede ventile de închidere, în conductele de legătură, de la diafragmă la vasele separatoare. Ventilele de închidere între vasele separatoare şi aparatul de măsură, *nu* sînt recomandate, deoarece pot provoca deranjamente, Atît înaintea cît şi după vasele separatoare, sînt montate ventile de egalizare care servesc la egalizarea în vasele separatoare, cum şi la controlul punctului „zero" al aparatului de măsură. Inainte de intrarea în funcţiune a instalaţiei de măsură se procedează în felul următor: se închid ventilele de la diafragmă şi prin orificiile de umplere se toarnă lichidul de protecţie în vasele separatoare, respectiv în conductele de măsură, pînă ce începe să curgă prin prea plin. Se închid orificiile de prea plin şi se deschid uşor ventilele diafragmei. Lichidul corosiv pătrunde în vase, împinge afară aerul prin orificiul de umplere, iar apoi curge şi el afară. Se închid orificiile de umplere şi ventilele. Urmează acum operaţia de egalizare. Se deschide ventilul de egalizare din partea dinspre diafragmă, realizînd egalizarea presiunilor. Se deschide apoi ventilul de egalizare spre debitmetru, prin care se obţine aducerea la acelaşi nivel al lichidului din ambele vase de egalizare. Apoi se controlează dacă nivelul în manometrul diferenţial stă la zero.

Vasele de seaparaţie cu perete despărţitor sînt arătate în fig. 7. Interiorul vasului este despărţit printr-un prag în două camere. Una din camere stă în legătură cu aparatul de măsură şi este umplută cu lichidul de protecţie, de exemplu apă. Nivelul lichidului trebuie să fie egal în ambele vase. Cealaltă cameră comunică cu diafragma şi este, prin urmare, umplută cu lichidul corosiv. Pentru a evita amestecarea lichidului corosiv cu lichidul de protecţie, se toarnă peste acesta uleiul de parafină pînă la completa umplere a camerei vasului, care este prevăzut în acest scop cu două robinete de umplere şi o sticlă de nivel. In timpul funcţionării, presiunea diferenţială deplasează stratul de ulei spre

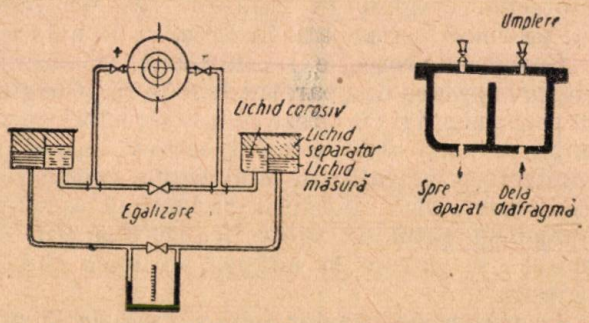


Fig. 7. Montajul debitmetrelor cu diafragmă pentru lichide corosive. Sistem de protecţie cu vase de separare.

camera lichidului de protecţie şi transmite astfel presiunea la aparatul de măsură. Sistemul cu vase cu perete de separare are avantajul că lichidul de protecţie nu vine în contact direct cu mediul agresiv. Se poate deci întrebuinţa ca lichid de protecţie, apa.

★

ИЗМЕРЕНИЕ ДЕБИТОВ ПРИ ПОМОЩИ ДИАФРАГМ

В химической промышленности измерение дебитов при помощи диафрагм находит весьма разнообразное применение как в производственных, так и в энергетических и подсобных цехах. Наиболее широко распространенными являются диафрагмовые дебитомеры. Конструкция, монтаж и специальные виды их применения описаны в данной статье.

★

DURCHFLUSSMESSUNGEN MIT HILFE DER DIAPHRAGMEN

Der Artikel enthält ausser bekannten Literaturdaten, praktische Montagehinweise für die Ingenieure und Techniker aus der chemischen Industrie.

PROGRESE NOI IN FABRICAREA EXTRACTELOR TANANTE VEGETALE INDIGENE

Ing. I. ROMAN şi *ing. N. HRISTU*

Planul de dezvoltare a industriei chimice din ţara noastră conform Directivelor trasate de cel de al II-lea Congres al P. M. R. va trebui să cuprindă şi înfiinţarea unei industrii a extractelor tanante vegetale.

Această industrie foloseşte următoarele materii prime mai importante existente în ţară :

— coajă de molid,
— coajă de stejar,
— lemn de stejar.

Extractele fabricate din aceste materii prime diferă mult unele de altele în ceea ce priveşte calitatea.

Imbunătăţirea extractelor tanante vegetale indigene

Acţiunea întreprinsă la fabrica „Argeşul" încă din anul trecut urmărea două obiective :

1. Obţinerea unui extract complet solid, nealterabil şi uşor de dizolvat.
2. Înnobilarea extractului tanant de stejar, în ceea ce priveşte proprietăţile fizico-chimice.

Primul obiectiv a fost rezolvat integral cu rezultate maxime prin realizarea unui nou tip de aparat pentru fabricarea extractelor solide.

Cercetările întreprinse de noi au arătat că extractul de stejar se solidifică mai greu faţă de alte extracte la aceeaşi umiditate (18—20 %). Acest lucru se datoreşte constituţiei chimice glucozidice a extractului de stejar (esteri complecşi ai glucozei cu acid galic şi digalic), care face excepţie în ce priveşte creşterea vîscozităţii odată cu creşterea concentraţiei şi scăderea temperaturii. Astfel, un extract de stejar cu 18 % umiditate la 35...40°C curge uşor, pe cînd un extract de quebracho cu aceeaşi umiditate şi la aceeaşi temperatură este solid.

Această caracteristică indică o forţare a concentraţiei la extractul de stejar, pentru a-l face solid. Extractul de stejar concentrat pînă la 15% umiditate, devine prin răcire complet solid.

Deoarece cu aparatele de concentrare clasice de tip Kestner cu două sau patru căi, nu se putea obţine un extract de stejar cu umiditatea sub 20 %, fără riscul de a carboniza produsul şi a înfunda zilnic aparatul, am căutat să realizăm un aparat care să ne dea o concentraţie mai mare.

In afară de aceasta, exploatarea aparatelor clasice este foarte defectuoasă din cauza lungimii mari a ţevilor (peste 7 m) care se încovoaie, au scăpări la plăcile tubulare, se înfundă repede şi se curăţă greu. Şi aceste deficienţe trebuiau înlăturate.

Problema înlăturării defecţiunilor aparatelor clasice se reducea la crearea unui aparat cu ţevi mai scurte, păstrînd însă spaţiul suficient de trecere pentru a realiza supraîncălzirea soluţiei de concentrat pînă la circa 110°C. La aparatele ce lucrează pe principiul peliculei, această temperatură este suficientă pentru înlăturarea aproape completă a apei.

Plecînd de la aceste considerente s-a realizat aparatul de concentrare cu ţevi scurte (3,550 m) la care s-a mărit numărul căilor de trecere la 6, pentru a mări spaţiul de evaporare. Pentru a realiza o peliculă mai subţire în ultimul compartiment s-a mărit secţiunea de trecere de 3 ori la acesta, în raport cu creşterea volumului de soluţie dispersată de aburul degajat.

Acest lucru favorizează evaporarea intensă la ieşirea din aparat.

Separarea aburului de soluţia concentrată se face într-un separator de construcţie originală, care permite împrăştierea produsului în serpentină verticală pe un perete interior, menţinut cald de aburul degajat din soluţie.

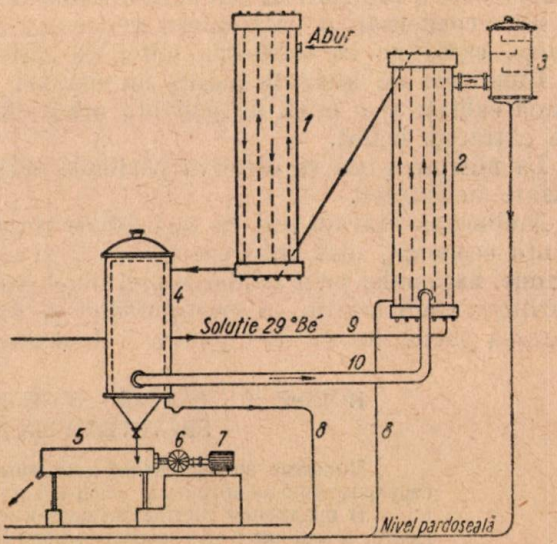


Fig. 1

1 — concentrator; *2* — preîncălzitor; *3* — condensator; *4* — separator abur; *5* — şnec răcitor; *6* — reductor; *7* — electromotor; *8* — conducte condens; *9* — conductă alimentare cu soluţie de tanin; *10* — conductă de abur secundar.

Acest tip de separator înlătură condensările datorită răcirii prin detentă. Separatorul realizat, deşi mai mic ca volum, funcţionează perfect neproducîndu-se condensări ca la separatoarele vechi.

Aparatul realizat de noi se compune dintr-un concentrator (*1*), un preîncălzitor (*2*), de aceeaşi suprafaţă (57 m^2) un condensator de amestec (*3*), un separator de abur (*4*) şi serpentina răcitoare (*5*).

Capacitatea de prelucrare este de 500—600 kg/h extract solid de umiditate 14—15%.

Carbonizarea extractului este exclusă datorită temperaturii joase la care se lucrează, adică 108...110°C la o presiune de regim de 1—1,5 at şi datorită vitezei mari de trecere a soluţiei prin concentrator (circa 10 m/s).

Funcţionarea este perfectă, nu se înfundă şi nu necesită curăţiri, deşi diametrul ţevilor este mai mic ca la aparatele clasice de tip Kestner cu presiune.

Obţinerea extractului solid cu 14—15% umiditate, permite ambalarea extractului în saci de pînză, de care nu se lipeşte nici la temperatura de 85...90°C.

Produsul rămîne solid şi la temperatura de 35°C, temperatură obişnuită în timpul verii, spărgîndu-se uşor în bucăţi mici, ceea ce uşurează dizolvarea în tăbăcării.

In afară de aceasta, extractul prezintă şi o îmbunătăţire a proprietăţilor fizico-chimice.

Din probele făcute în laborator şi la tăbăcării se constată că volumul depunerilor la 8°Bé este mai mic cu circa 40% faţă de extractul lichid. Acest fapt se datoreşte probabil acţiunii dispersante a sulfiţilor la temperatură mai mare şi unor condensări a particulelor molecular disperse, care duc la creşterea cifrei de raport.

Buletinele de analiză indică un extract de bună calitate şi o cifră de puritate mărită faţă de extractul lichid.

La microscop nu se observă particule carbonizate în extract.

Ambalarea extractului în saci aduce importante economii, atît întreprinderii, cît şi economiei naţionale, prin scăderea preţului de cost, ieftinirea ambalajului, a transportului şi înlăturarea pierderilor la manipulare şi depozitare.

Extractul solid realizat nu diferă de extractele străine decît prin constituţia şi proprietăţile chimice specifice stejarului.

Faţă de extractul solid sub formă de praf, extractul sub formă de blocuri este mai superior datorită excluderii pierderilor, ceeea ce nu este cazul la praf care se obţine cu pierderi mari şi instalaţii costisitoare, la care se adaugă pierderi mari la depozitare şi manipulare.

Industria noastră chimică se îmbogăţeşte cu un tip de aparat superior aparatelor existente în străinătate în acest scop.

Al doilea obiectiv propus „Innobilarea extractului de stejar" poate fi, de asemenea, rezolvat integral numai prin acţiunea dispersată a taninurilor sintetice.

Procedeele de limpezire, separare şi sulfitare duc la pierderi importante de tanin şi cer procese tehnologice complicate şi instalaţii mari. Din încercările făcute la fabrica „Argeşul" de tov. ing. G. Alexandrescu şi ing. A. Süszer, cu tananţi sintetici, au rezultat oarecare îmbunătăţiri însă nu destul de concludente.

Cercetările făcute ulterior la ICECHIM de sus numiţii, dovedesc că şi problema aceasta a găsit o rezolvare definitivă cu un produs nou „solutan" care dispersează complet precipitatul din extractul de stejar, fără acţiunea distrugătoare a taninului.

Procedeul propus de înnobilare a extractului de stejar cu acest tanant sintetic se aplică şi la înnobilarea buchetelor formate numai din extracte indigene — stejar şi molid.

Incercările făcute la tăbăcării, cu rezultate atît de bune, trebuie făcute şi în fabricaţie, în vederea obţinerii unui extract de stejar solid înnobilat, gata preparat pentru tăbăcării.

Acest lucru pare a fi realizabil prin inocularea extractului tanant de stejar cu 10—15% solutan, înainte de trecerea lui la solidificare.

Bibliografie

[1] *Vasescikin V. S.*: Tehnologia substanţelor extrase din lemn, I.D.T., 1954.
[2] *** : Chimia şi tehnologia tăbăcirii, vol. III, I.D.T.
[3] *** : I.D.T. 70/585—1950.
[4] *Herfeld H.*: Bazele fabricării pielii, I.D.T. 71/1346.
[5] *** : Revista de Chimie, nr. 5/1955, pag. 246.

НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ

Попытки затвердевания дубильных экстрактов из дубовой коры привели к конструированию нового типа аппарата для производства твердых экстрактов.

В сравнении с существующими конструкциями аппарат обладает рядом преимуществ, а именно: не представляющая затруднений эксплуатация и достигнутая степень концентрации, 14—15% влаги при температуре в 108 . . . 110°С.

NEUE FORTSCHRITTE IN DER HERSTELLUNG INLÄNDISCHER PFLANZLICHER GERBBSTOFFEXTRAKTE

Die ausgeführten Erhärtungsversuche des Eichengerbstoffextraktes haben zur Verwirklichung eines neuen Apparates geführt, um feste Extrakte herzustellen.

Wegen seiner leichten Handhabe und dem erziehlten Konzentrationsgrad, von 14—15% Feuchtigkeit bei Temperaturen von 108...110°C, ist der Apparat den heute bestehenden Geräten überlegen.

DOZAREA IZOMERULUI γ HEXACLORCICLOHEXAN PRIN METODA CROMATOGRAFICA

Ing. ISABELA HARATI

Fabricarea hexaclorciclohexanului tehnic precum şi prelucrarea lui în preparate insecticide, sînt strîns legate de posibilităţile de analizare a acestor produse.

Produsele tehnice sînt un amestec complex de izomeri şi alte produse clorurate; astfel hexacloranul cristalin are aproximativ următoarea compoziţie:

Izomer α HCH (prisme monoclinice cu p.t. = 156°C)	75–80%
Izomer γ HCH (ace lungi rombice cu p.t. = 112,5–113°C)	3–12%
Izomer δ HCH (prisme cu p.t. = 138°C)	4–5 %
Izomer β HCH (octaedri cu p.t. = 309°C)	2–3 %
Izomer ε HCH (prisme cu p.t. = 218°C)	urme
Heptaclorciclohexan, (p.t. = 85°C)	4–6 %
Octoclorciclohexan, (p.t. = 147°C)	0,2–0,6%

In preparatele insecticide aceşti componenţi variază în limite foarte largi şi pentru o valorificare cît mai raţională a izomerului γ HCH, care este o substanţă de mare eficacitate, se cere o dozare cît mai precisă a acestuia. Lipsa unei metode bune de analiză a produs multe greutăţi în fabricaţia acestui insecticid important.

Pentru dozarea izomerului γ HCH s-au încercat pînă în prezent mai multe metode:

1. *Metode chimice*, care se bazează pe diferenţa de dehidroclorurare a izomerilor sub influenţa alcaliilor, la o temperatură constantă [1]. Frecvenţa altor compuşi clorurati ca hepta şi octoclorciclohexan precum şi alţi factori, ca de exemplu prezenţa unor urme de clor în atmosferă, variaţia temperaturii de reacţie cu o fracţiune de grad, sau a timpului de reacţie cu cîteva secunde pot influenţa apreciabil cifrele obţinute prin aceste metode. Din această cauză chiar analişti conştiincioşi şi cu rutină, nu pot obţine întotdeauna rezultate reproductibile în limite de erori admisibile.

2. *Metode spectroscopice* care se bazează pe diferenţele dintre spectrele de absorbţie în infraroşu ale izomerilor hexaclorciclohexanului. Această metodă dă rezultate sigure, dar necesită o aparatură complicată şi personal rutinat.

3. *Metode crioscopice*, care nu pot fi aplicate produselor brute ci numai produselor cu peste 90% izomer γ [2].

4. *Metode biologice*, prin care se măsoară efectul diferiţilor izomeri ai HCH asupra unor insecte sau microorganisme. Aceste metode nesită un timp îndelungat, iar precizia lor este discutabilă, astfel că nu pot fi luate în consideraţie pentru un control de fabricaţie.

5. *Metode polarografice*, care se bazează pe faptul că izomerul γ HCH este redus la electrodul picător de mercur, dînd o treaptă a cărei înălţime este proporţională cu concentraţia acestui izomer. In literatură se citează mai multe metode polarografice dintre care unele au fost încercate şi la noi cu rezultate mulţumitoare pentru amestecuri sintetice de produse pure. La produsele tehnice cu conţinut mai mare în heptaclorciclohexan şi tetraclorciclohexenă [3], cifrele obţinute sînt ceva mai mari decît realitatea, deoarece aceşti componenţi dau trepte egale cu ale izomerului γ HCH. Poate că, totuşi, prin stabilirea unui factor de corecţie, stabilit cromatografic de la caz la caz această metodă ar putea fi folosită pentru un control curent de fabricaţie, avînd în vedere rapiditatea cu care poate fi executată.

In cadrul cercetărilor noastre pentru găsirea unei metode de analiză aplicabilă, atît la produsele pure, cît şi la cele tehnice, ni s-au părut demne de atenţie metodele cromatografice. Acestea prezintă următoarele avantaje:

1. Pot fi aplicate în orice laborator de uzină cu aparatura uzuală existentă.
2. Necesită reactivi uşor accesibili.
3. Dau rezultate concludente şi reproductibile.

Ideia fundamentală a separării cromatografice a fost formulată şi utilizată pentru prima dată de marele savant rus M. S. Ţvet, care a arătat, că trecînd soluţia unui amestec de compuşi diferiţi peste o substanţă absorbantă aflată într-o coloană, fiecare compus va fi adsorbit cu o viteză diferită, în funcţie de un coeficient specific [4]. Ca urmare, în adsorbant se formează o serie de zone, fiecare cuprinzînd numai unul din compuşii ce vor putea apoi să fie desorbiţi treptat. Această teorie a fost dezvoltată în ultimii ani, căpătînd noi aspecte prin lucrările lui Martin şi Synge, care au pus bazele „Cromatografiei de distribuţie".

Această nouă ramură a cromatografiei a fost folosită pentru numeroase separări greu de realizat altfel. Principiul acestei tehnici se bazează pe diferenţa dintre coeficienţii de repartiţie a substanţelor în două faze lichide nemiscibile, sau foarte puţin miscibile. Una din aceste faze este fixată pe un suport inert

adsorbant, aflat într-o coloană (sau pe hîrtie) şi este de obicei apa sau un solvent organic, iar cealaltă fază (un solvent organic) este mobilă, circulînd în contracurent pe suportul fix din coloană. Prin aceasta, diferiţii componenţi ai unui amestec sînt eluaţi în raport cu coeficienţii lor specifici de repartiţie şi componenţii respectivi a amestecului se grupează într-o serie de zone eşalonate deaungul coloanei. Prin circulare continuă a soventului mobil, substanţele din aceste zone vor fi eliminate din coloană, în ordinea în care s-au format, cea mai puternic adsorbită, aflîndu-se în partea de sus a colanei şi deci va fi eluată ultima.

Pentru separarea izomerilor HCH au fost încercate mai multe metode de separare cromatografică de distribuţie şi adsorbţie.

Astfel sînt citate în literatură :

— Metoda Fuks-Tchetverikova, care foloseşte ca solvent fix nitrometanul, iar ca solvent mobil izooctanul [5].

— Metoda Ramsey-Patterson care lucrează cu nitrometan ca solvent fix şi hexan normal saturat cu nitrometan ca solvent mobil [6].

— Metoda Granger Zwilling, care întrebuinţează ca fază fixă apa (pentru modificarea puterii de adsorbţie a silicagelului) iar ca fază mobilă eterul de petrol [7].

Toate metodele folosesc ca suport inert silicagelul şi deoarece izomerii HCH formează zone incolore, se urmăreşte mersul eluării acestora din coloană, fie prin examinarea la microscop a reziduului cristalin din eluat, fie culegînd eluatul în fracţiuni mici egale (respectiv cîntărind reziduul acestor fracţiuni) şi construind o „cromatogramă". In unele cazuri s-a încercat şi folosirea unui colorant cu acelaşi coeficient de adsorbţie ca izomerul α şi care fiind eluat odată cu acesta, marchează momentul cînd apare zona cuprinzînd izomerul γ.

Aceste încercări nu au încă rezultate sigure.

In cazul metodelor cromatografice care folosesc nitrometan, acesta trebuie preparat proaspăt înainte de întrebuinţare, lucru oarecum incomod, atunci cînd este vorba de analize în serie. Pentru acest motiv ni s-a părut interesantă metoda Granger Zwilling, care utilizează eter de petrol.

Toate metodele arătate mai sus asigură circularea solventului prin coloană cu ajutorul vidului sau printr-o presiune de azot, pe care noi am înlocuit-o cu presiunea coloanei de lichid eluant.

De asemenea, preparînd silicagelul după metodele indicate de cercetătorii sus citaţi, nu s-a obţinut un gel destul de dur, pentru a putea fi granulat la mărimea potrivită unei eluţii eficace în coloană şi nici destul de adsorbant. După o serie de încercări executate în laboratoarele ICECHIM s-a putut prepara un silicagel destul de dur şi cu putere mare de adsorbţie.

Cu aceste modificări şi prin metoda Granger Zwilling simplificată de noi, am reuşit să obţinem o separare bună a izomerilor hexaclorciclohexanului obţinînd rezultate reproductibile la toate produsele tehnice, cristaline sau uleioase.

In cele ce urmează vom descrie metoda pentru analiza cromatografică a HCH aşa cum a fost pusă la punct la ICECHIM şi cum este aplicată în ultimii trei ani în industria noastră chimică.

Principiul metodei

Solubilitatea în eter de petrol la 20 °C a izomerilor hexaclorciclohexanului este următoarea :

Izomerul α	0,7%
Izomerul β	0,1%
Izomerul γ	2,1%
Izomerul δ	1,6%
Izomerul ε	0 %

La temperatura de fierbere a eterului de petrol (35...40°C) solubilitatea izomerului γ creşte şi se distanţează de solubilitatea celorlalţi izomeri. La această temperatură o

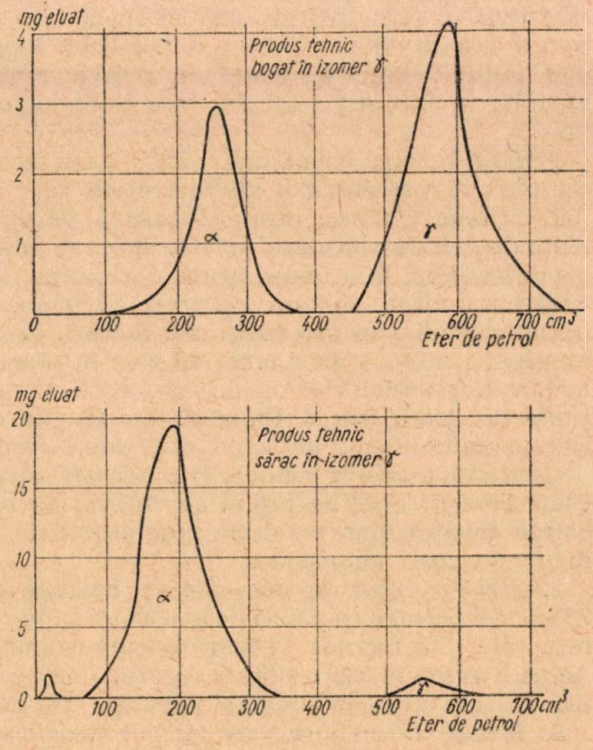


Fig. 1. Curbele de eluare a două produse tehnice de hexacloran

triplă extracţie executată cu eter de petrol asupra unei cantităţi convenabil alese de hexacloran tehnic, extrage toată cantitatea

existentă de izomer γ, toată cantitatea de izomer δ, urme de izomer β, şi o parte din izomerul α, lăsînd în reziduul insolubil izomerii β, ε şi restul de izomer α. Heptaclorciclohexanul trece, de asemenea, în extrasul de eter de petrol. După introducerea acestui extras în coloana cromatografică, se produce aci separarea componenţilor prin adsorbţia lor eşalonată, în funcţie de coeficienţii specifici ai componenţilor diferiţi care formează amestecul, şi datorită puterii adsorbante a silicagelului care reţine succesiv componenţii în zone separate.

Puterea adsorbantă a silicagelului este modificată după necesitate, prin incorporarea unei cantităţi anumite de apă care reglează şi viteza de eluţie.

Fracţiunile care eluează din coloană în ordinea formării zonelor, conţin izomerii HCH în fracţiuni consecutive bine distincte, separate prin zone care nu conţin practic niciun component. Aceste fracţiuni sînt deobicei foarte mici (5—10 cm^3) şi ele constituie aşa numitele „praguri" între zonele cu izomeri (fig. 1).

Prepararea silicagelului

Materii prime. Silicat de sodiu tehnic, sub formă de pastă, de densitate $D = 1{,}82$ cu un conţinut de circa 35% SiO_2.

Acid clorhidric concentrat pur.

Modul de lucru. Silicatul de sodiu se diluează cu apă distilată pînă la densitatea $D = 1{,}3$ iar soluţia astfel obţinută se filtrează prin vată de sticlă.

De obicei mai este necesară o refiltrare printr-un filtru cutat pentru a obţine o soluţie limpede. Este recomandabil să se prelucreze porţiuni mici de 500 cm^3 silicat de sodiu, deoarece în acest fel gelul se omogenizează şi se spală mai uşor.

Deoarece *p*H-ul este hotărîtor în precipitarea gelului, se face o probă preliminară de precipitare, pe baza datelor obţinute printr-o titrare a reactivilor.

Pentru prepararea gelului se introduc într-o capsulă de porţelan.:

1 200 cm^3 apă distilată şi

200 cm^3 acid clorhidric $D = 1{,}16$.

In această soluţie bine omogenizată se toarnă agitînd continuu şi puternic:

500 cm^3 soluţie limpede de silicat de sodiu $D = 1{,}3$ preparat ca mai sus.

Soluţia de silicat de sodiu este lăsată să curgă în vînă subţire astfel ca scurgerea ei să dureze 10 minute. Soluţia din capsulă atinge în cele din urmă un *p*H cuprins între 6 — 6,5 care este *p*H-ul optim pentru gelificare. Cu puţin înainte de a se produce gelificarea, soluţia îşi schimbă aspectul, masa slab gălbuie devine incoloră, lichidul agitat spumegă puţin la suprafaţă, apoi devine destul de repede vîscos şi în cele din urmă se prinde într-un bloc de gel opac. Este bine ca în momentul cînd se produce gelificarea, lichidul să fie în repaos, deci agitarea trebuie încetată în momentul cînd se observă spumarea lichidului şi mărirea viscozităţii sale. Cu puţină rutină, acest moment se observă destul de uşor.

Se lasă gelul în repaos 3 ore, după care se trece pe un filtru nuce mare (30 — 35 cm ⌀). Se presează bine în pîlnie şi se esorează mai întîi, fără adaos de apă, apoi cu apă multă preferabil prin dializă. Se mai spală la urmă cu apă distilată, pînă cînd apa de spălare nu mai dă reacţia clorului (cu azotat de argint). In timpul spălării se observă ca gelul să rămînă continuu sub apă. Gelul spălat se scoate de pe filtru sub formă de pastă umedă şi se întinde pe plăci de sticlă în straturi de 2—3 cm grosime. Se ţine la aer, la temperatura camerii, timp de două zile, apoi în aer cald la 30...40°C timp de 48 ore, după care se usucă la etuvă la 60...70°C timp de 24 de ore şi apoi la 120°C timp de încă 24 ore. Silicatul uscat se mojarează şi se cerne prin trei site de 200, 900 şi 1600 o/cm^2.

Pentru analizele cromatografice se fac amestecuri în diferite proporţii din aceste trei granulaţii. In cazul analizei descrisă aci s-a dovedit a fi indicat un amestec de:

80% silicagel granulat între 200 şi 900 o/cm^2

20% silicagel granulat între 900 şi 1600 o/cm^2.

Inainte de utilizare, silicagelul se ţine 48 ore la 125°C şi se răceşte apoi în exicator, unde este păstrat pînă cînd este introdus în coloană, după ce a fost mai întîi ajustat cu cantitatea necesară de apă. Temperatura de 125°C pentru uscarea silicagelului este suficientă, bine înţeles dacă se păstrează substanţa în etuvă în strat subţire, pentru ca deshidratarea să se facă omogen. Nu este nevoie de o uscare la peste 150°C. Pentru analiza HCH, silicagelul trebuie să conţină o anumită cantitate de apă, care se stabileşte în funcţie de viteza de eluare cea mai potrivită. Cantitatea de apă care se adaogă silicagelului este cuprinsă deobicei între 5 — 10% peste umiditatea pe care a păstrat-o gelul după ce a stat 48 ore la 125°C. Procentul de apă ce trebuie adăugat pentru a avea un silicagel cu însuşiri optime, se stabileşte prin 2 — 3 încercări preliminare de eluare, executate cu silicagelul dintr-un anumit lot, umectat cu procente diferite de apă. O umectare bună va da cea mai bună separare a izomerilor la o viteză de picurare de 80 — 100 picături pe minut.

Umectarea silicagelului se face introducînd 100 g silicagel într-un borcan cu dop şlefuit de 1 litru capacitate. Se adaugă treptat 7— 8 cm^3 apă, în porţiuni de circa 0,5 — 1 cm^3 agitînd circa 10 minute după fiecare adăugare de apă.

Analiza hexaclorciclohexanului.

Materiale necesare. Eter de petrol conform STAS 1997-51 (punct de fierbere 35...38°C) redistilat înainte de analiză.

Silicagel (preparat ca mai sus).

Aparatura. Una coloană de sticlă conform schiței (fig. 2).

Una pîlnie de picurare de 1 litru capacitate.

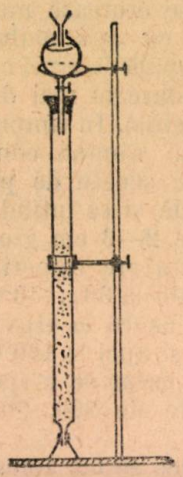


Fig. 2. Coloana cromatografică : Diametrul tubului de sticlă ∅ = 25 mm; înălțimea tubului H = 500 mm.

100 flacoane Erlenmayer a 10 cm³, 50 cm³ și 100 cm³ capacitate.

1 microscop (mărire 150 ori) cu 500 lame de sticlă.

Una instalație de recuperare a solventului la temperatură joasă.

Mersul analizei. Prepararea probei de analizat constă în obținerea unei soluții care să cuprindă totalul izomerului γ HCH din produsul de analizat. In cazul cînd se analizează o probă cristalină, aceasta se zdrobește în mojar și se amestecă bine pentru omogenizare. Din acest material omogenizat se ia un gram care se cîntărește într-un flacon Erlenmeyer de 125 cm³ tarat exact în prealabil. Se adaogă 100 cm³ eter de petrol redistilat, se încălzește la ușoară fierbere pe baia de apă sub un mic refrigerent cu reflux. Baia de apă poate fi înlocuită printr-un pahar Berzelius cu apă caldă. După refluxare se lasă să se răcească agitînd conținutul flaconului, fără a-l scoate de sub refrigerent, pentru a nu pierde din cantitatea de eter de petrol. Răcirea se produce în circa 2 — 3 minute după ce s-a îndepărtat vasul cu apă caldă. Se lasă flaconul cu substanță în repaos, puțin aplecat și acoperit, ca să poată fi decantat. După 5 minute de repaos se decantează lichidul limpede de deasupra cristalelor și se scurge într-un alt mic flacon Erlenmayer, care se păstrează apoi acoperit cu o sticlă de ceas. Această extracție se repetă de trei ori în exact aceleași condiții, de fiecare dată cu cîte 10 cm³ eter de petrol. Este important să se agite flaconul în timpul răcirii, pentru ca să nu se formeze o crustă de cristale care să poată îngloba eventual izomer γ. In felul acesta, după 3 extracții se extrage toată cantitatea de izomer γ aflată în proba de analizat, precum și mici cantități de izomer α, δ și eventual heptaclorciclohexan. Reziduul rămas nedizolvat în flacon conține după extracție izomerii α, β și ε. Acest reziduu este uscat la 40°C și după cîntărire va reprezenta totalul de izomeri β, ε și cea mai mare parte din α.

In cazul cînd se analizează o probă de HCH uleioasă, atunci se cîntărește 1 g ulei și dacă produsul este perfect solubil în eter de petrol, atunci se adaaugă direct 30 cm³ eter de petrol; dacă prin adăugare de eter de petrol lichidul se tulbură, atunci se procedează exact ca la probele cristaline, adică se face extracția de trei ori cu cîte 10 cm³ eter de petrol, încălzire cu reflux, răcire, decantare, etc.

Extrasul obținut astfel cuprinde circa 30 cm³ eter de petrol în care se află dizolvat tot izomerul γ, și după pregătirea coloanei cromatografice acest extras va fi introdus în coloană.

Pregătirea coloanei cromatografice.

Capătul de jos al coloanei se astupă printr-o mică placă de porțelan perforată (de la un creuzet Gooch) peste care se așază un strat foarte subțire de vată. Se introduc apoi circa 35 g silicagel cu 5 — 10 % umiditate. Pentruca silicagelul să se așeze uniform, se tasează prin scuturarea coloanei de sus în jos. In acest scop, ținînd coloana de partea de sus, se lasă să cadă ușor vertical, lovindu-se de masă; se repetă această mișcare timp de 5 minute. Apoi se prinde coloana în cleme, perfect vertical (fig. 2), se montează deasupra o pîlnie de separare cu circa 1,5 l eter de petrol, iar la capătul inferior se așază un flacon în care se culege eluatul.

Inainte de a introduce soluția cu substanța de analizat, se lasă să se scurgă prin coloana astfel montată, o cantitate de circa 150 — 200 cm³ eter de petrol.

După ce eterul de petrol a început să pătrundă în coloană, trebuie observat ca silicagelul să fie permanent acoperit cu eter de petrol. Pînă la sfîrșitul analizei picurarea solventului care servește ca eluant (din pîlnia de separare) trebuie să se facă într-un astfel de ritm, încît suprafața silicagelului să nu rămînă niciun moment uscată. In acest fel se evită formarea de canale de-a lungul coloanei, prin care s-ar putea scurge solventul fără să antreneze materialul de analizat sau deranjînd zonele formate.

Mersul analizei. După ce coloana a fost îmbibată cu eter de petrol, se lasă ca stratul de eter de petrol să scadă pînă la 4 — 5 cm înălțime deasupra extremității superioare a silicagelului și se toarnă imediat, cu atenție, extractul preparat dinainte și care conține totalul de izomer γ din proba de analizat. După transvazare se mai spală flaconul ce conținea proba, de trei ori cu cîte 5 — 6 cm³ eter de petrol, soluțiile de spălare fiind turnate cu atenție în coloană. In tot acest timp se lasă să picure la capătul inferior al coloanei eterul cu care a fost îmbibată coloana. Transvazarea probei durează circa 3 — 4 minute.

Repetăm că este de cea mai mare importanță ca suprafața silicagelului să rămînă acoperită în permanență cu solvent pînă la sfîrșitul analizei. Altfel suprafața masei de silicagel

crapă, se formează canale de-a lungul coloanei şi eterul de petrol introdus se va scurge prin aceste canale, fără a mai veni în contact cu toate substanţele depuse în zone orizontale perturbînd eluarea. Tot în acest scop se recomandă să se toarne cu precauţiune extractul, fără a deranja suprafaţa adsorbantului.

După ce s-a făcut transvazarea, se lasă lichidul să se scurgă în coloană pînă cînd ajunge din nou la circa 2 — 3 cm deasupra adsorbantului; se toarnă atunci din nou în coloană circa 50 — 60 cm³ eter de etrol şi se stabileşte legătura între coloană şi pîlnia de picurare, prin intermediul unui dop perfect etanş (preferabil şlif). Se lasă apoi să picure eterul de petrol, din pîlnie în coloană într-un ritm egal cu ritmul în care se scurge eluantul pe la partea inferioară a coloanei (80 — 100 picături pe minut). Totodată, după ce s-a introdus proba de analizat, se schimbă flaconul de culegere de la partea inferioară a coloanei şi se începe culegerea eluatului în flacoane tarate.

Apariţia diferiţilor componenţi este urmărită, culegînd pe o lamă de sticlă 1 — 2 picături de eluat, după evaporarea căruia se examinează la microscop reziduul rămas pe lamă. In produsele tehnice apare întîi heptaclorciclohexanul. El se prezintă sub formă de picături uleioase neregulate, care cristalizează foarte încet în forme neregulate. După aceasta apare izomerul α, la început ca prisme mărunte imperfecte. Cînd cantitatea de izomer α este mare, se observă cristale frumoase, mari, prismatice. Cînd sînt foarte abundente, acestea se grupează sub formă de ferigi, scoici (fig. 3). Culegînd apoi pe lama de sticlă acelaşi număr de picături eluate, se observă că reziduul cristalin atinge un maxim, apoi devine din ce în ce mai redus, (cristale mărunte), pînă cînd dispare complet. Aceasta înseamnă că zona care conţinea izomerul α a fost eluată. Se scurg apoi din coloană 2 — 3 cm³, uneori chiar 10 cm³, care nu conţin niciun fel de cristale, după care începe să elueze izomerul γ. Acesta apare la început sub formă de picături mari, dispuse regulat în şiraguri (fig. 4, *a*). Aceste picături cristalizează încet şi pentru a grăbi cristalizarea se poate trece uşor cu un ac peste ele. Apar imediat şiruri de cristale mărunte ascuţite (fig. 4, *b*). După eluarea acestor picături, apar cristalele caracteristice

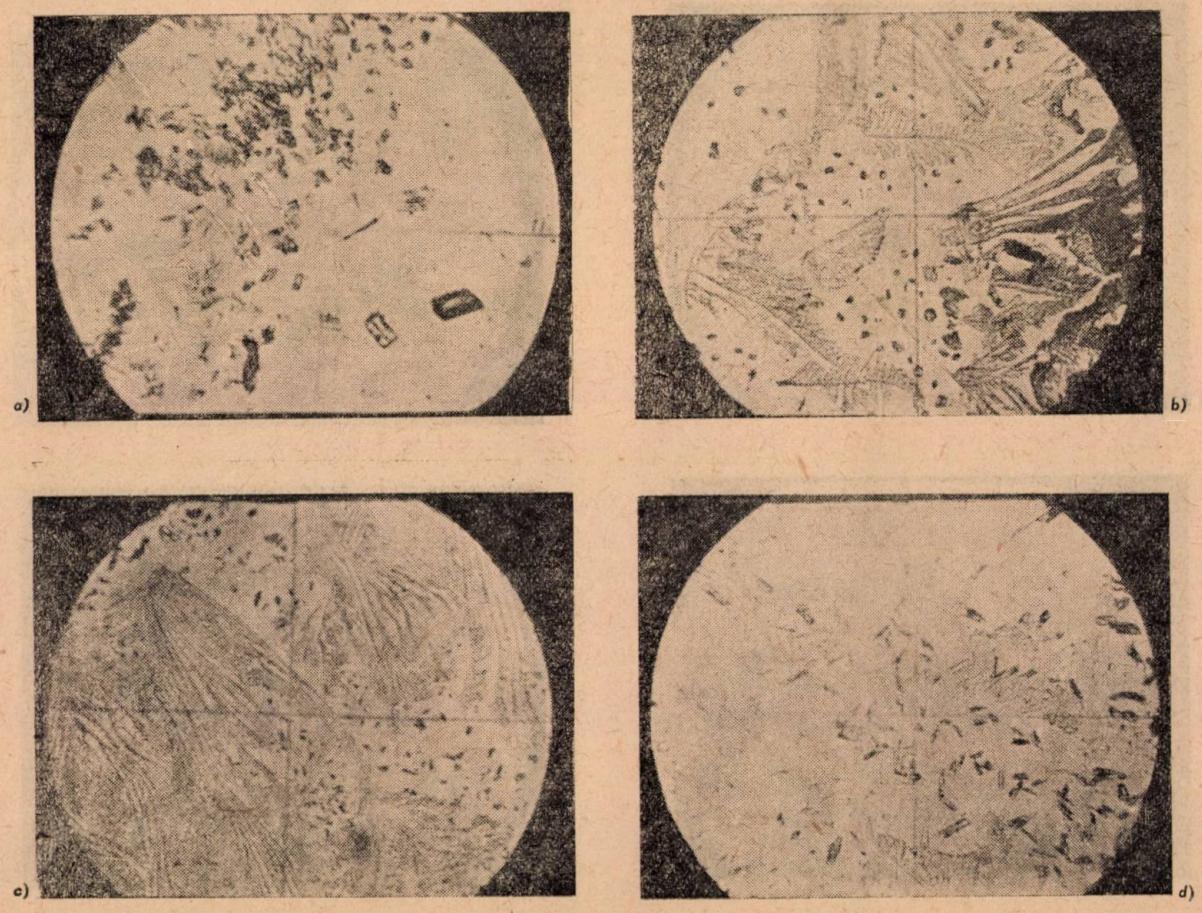


Fig. 3.

a — izomerul α; *b* — izomer α, bogat grupat în formă de frunze de ferigi; *c* — izomer α bogat; *d* — izomer α spre sfîrşitul eluării.

ale izomerului γ, ace sudate în mănunchiuri sub formă de arici, ramuri cu ace (fig. 4, *c* şi *d*).

Cu puţină obişnuinţă, analistul deosebeşte uşor cristalele diferiţilor izomeri separaţi cromatografic.

Izomerul γ HCH eluează mai încet, deci trebuie lăsat să treacă o cantitate mai mare de solvent din coloană pentru a elua cantitativ (curba de eluare este mai lungă) acest izomer (fig. 1). Din momentul cînd s-a stabilit apariţia izomerului γ se poate lăsa să se scurgă circa 200 cm³ eluant, fără a mai controla la microscop forma cristalelor. Dacă este posibil, fracţiunea de izomer γ se culege toată la un loc. După eluarea a circa 200 cm³ solvent se controlează dacă acesta mai lasă reziduu pe lamă, pentru a şti cînd s-a terminat cu eluarea acestei zone.

Dacă interesează şi conţinutul în izomer δ al produsului luat spre analiză, atunci după terminarea eluării izomerului γ, se toarnă în pîlnia de picurare tetraclorură de carbon şi cînd nivelul eterului de petrol din coloană a ajuns aproape de adsorbant, se lasă să picure în coloană tetraclorură de carbon. Se procedează apoi ca mai sus, culegînd separat eluantul care conţine izomerul δ.

Fracţiunile culese în flacoane sînt evaporate la o temperatură de maximum 50°C, într-o instalaţie special amenajată în acest scop şi în care se pot evapora deodată 10 — 12 flacoane.

După recuperarea eterului de petrol, se păstrează flacoanele cu substanţă într-un exicator cu clorură de calciu şi parafină timp de 8 ore, apoi se cîntăresc, iar cantităţile

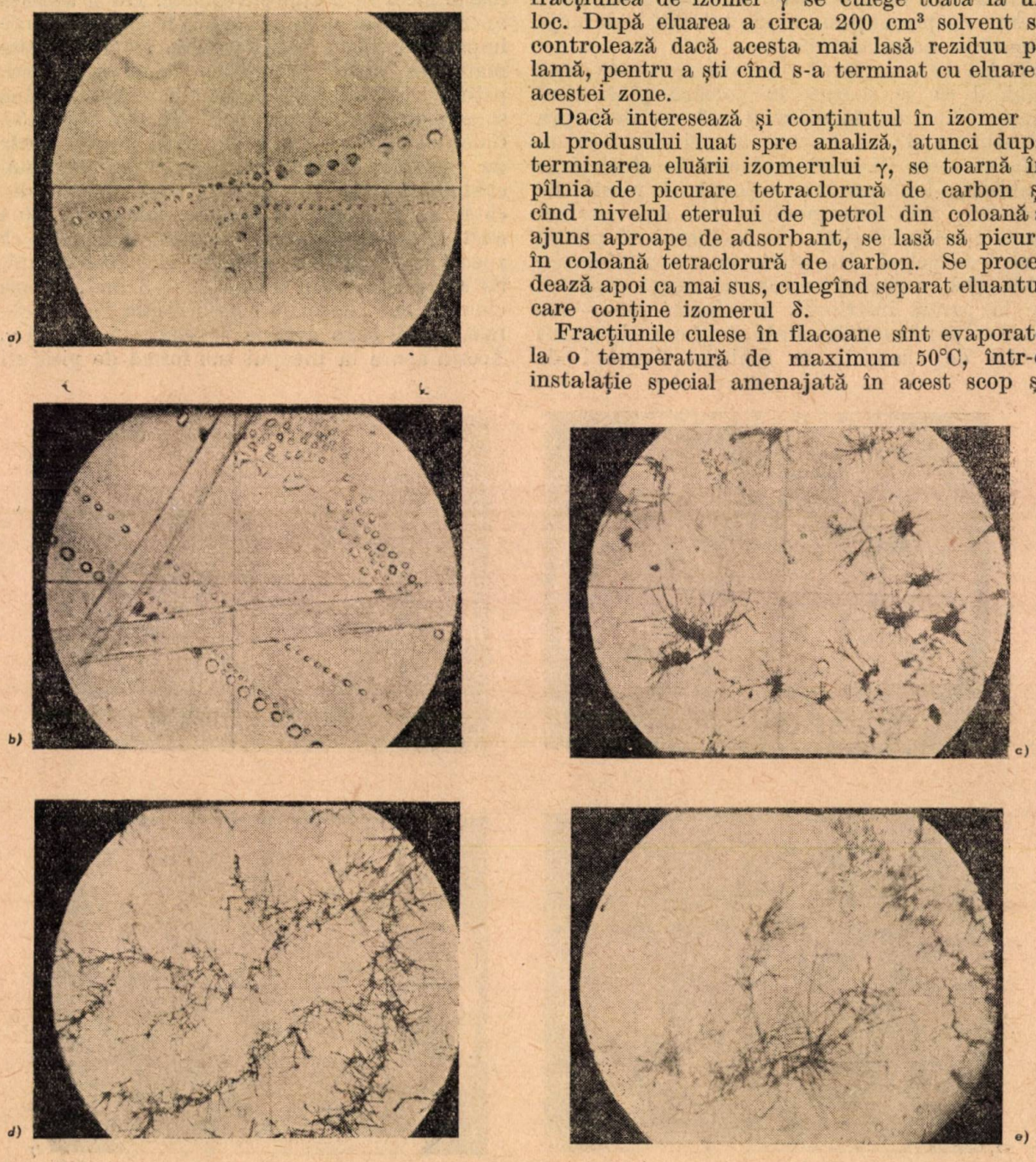


Fig. 4.

a — picături care marchează apariţia izomerului γ HCH; *b* — picături de izomer γ HCH trasate cu acul. De-a lungul trăsăturii s-au format mici franjuri de cristale aciforme; *c* — izomer γ HCH, ace sudate în formă de arici; *d* — izomer γ HCH; *e* — izomer γ HCH

găsite se raportează la greutatea inițială luată pentru analiză:

$$\% \text{ izomer} = \frac{\text{grame fracțiune izomer eluată}}{\text{grame substanță analizată}} \times 100.$$

Fracțiunea eluată pînă la apariția izomerului γ, împreună cu substanța rămasă nedizolvată în balonul de extracție, reprezintă izomerul α total, izomerul β eventual și ε și heptaclorciclohexanul.

Pentru controlul fracțiunilor, după ce acestea au fost cîntărite, se determină punctul de topire al cristalelor. Acesta este după cum se știe net diferit între αHCH (156°C) și γ HCH (112,5-113°C). Dacă separarea s-a făcut în bune condiții, atunci între izomerul α și γ HCH va trece, cum am văzut mai sus, o cantitate mică de eluat, care nu va conține practic niciun fel de cristale, iar fracțiunile învecinate acestui punct vor depune cristale care au punctele de topire corespunzătoare zonei respective.

Atunci cînd se cere o precizie deosebită sau atunci cînd se analizează pentru întîia oară un produs cu totul necunoscut, sau în cazul unei contraverse este recomandabil a se trasa mai întîi o cromatogramă. Pentru aceasta se procedează în felul următor:

Eluarea izomerilor nu se mai urmărește la microscop, ci se culege eluatul în fracțiuni de cîte 15 cm³ sau chiar 10 cm³ în mici pahare tarate. Se folosesc în acest scop circa 60 — 70 pahare numerotate în ordinea eluării. După recuperarea eterului de petrol, se cîntărește reziduul, și cu valorile obținute se trasează o curbă care reprezintă miligrame substanță antrenată de eluant, raportate la numărul de cm³ eter de petrol eluați.

Curba va avea un maxim pentru fiecare zonă, iar între aceste curbe va exista un „prag" unde curba atinge valoarea zero.

In cazul cînd separarea s-a făcut în bune condiții, curba de eluare va avea asemănare cu cea din fig. 1, adică eluarea celor două zone va fi bine distinctă. Adunînd la un loc greutățile reziduurilor de la eluatele din zona cu izomer γ se obține cantitatea de izomer γ din proba analizată.

Desigur că executarea unei astfel de „cromatograme" este o operație laborioasă, prin numărul mare de cîntăriri ce trebuie executate, în schimb nu se mai execută în cazul acesta niciun control la microscop, și analiza poate fi efectuată chiar de începători, care nu sînt obișnuiți să identifice forma cristalelor.

După cum am arătat mai sus, această cromatogramă este necesară numai atunci cînd este vorba de un produs cu o compoziție controversată. In mod obișnuit, pentru analizele în serie și pentru controlul fabricației, se poate face analiza cu ajutorul microscopului, tehnica de lucru putînd fi repede însușită de un tehnician.

Pentru o mai mare siguranță, la analizele curente, în momentul cînd se observă că depozitul de pe lama de sticlă se împuținează, deci se apropie „pragul", este recomandabil să se culeagă fracțiuni mici de eluat (5 — 10 cm³) pentru a identifica mai precis „pragul", adică trecerea de la o zonă la alta. In acest fel ne aflăm în situația unei cromatograme, reținînd, respectiv reprezentînd, numai pragurile și omițînd a reprezenta maximele curbelor, care nu au de fapt importanță, din moment ce se totalizează tot eluatul dintr-o zonă.

Verificarea analizei se poate face și pe calea bilanțului, dar numai în cazul unui amestec sintetic de izomeri puri:

g reziduu insolubil + g eluat total = g substanță analizată

In cazul produselor tehnice se observă că la partea superioară a coloanei rămîne o zonă colorată în galben pînă la brun. Această zonă nu migrează în coloană și deci nu poate fi eluată în condițiile noastre de lucru. Ea conține diferite impurități de natură anorganică. De asemenea, la analizele curente nu se mai eluează izomerul δ, care nu interesează. Din această cauză, la produsele tehnice nu se poate face bilanțul componenților.

După mai multe verificări comparative, s-a constatat că la analiza unor produse pure, rezultatele pot avea o eroare sub 0,5%. In cazul produselor tehnice bogate în izomer γ, (cu 40 — 50%), eroarea poate atinge 2 — 2,8% din valoarea absolută a izomerului, iar la produsele tehnice sărace în izomer γ, eroarea poate atinge maximum 12% din valoarea absolută; adică la un produs cu circa 3,74% izomer γ s-a găsit odată 3,51 % și a doua oară 3,89% izomer γ.

Durata unei analize este de 3 — 4 ore, dar se poate lucra în serie, astfel că un chimist ajutat de un laborant poate executa deodată 5 — 6 analize, avînd între ele un decalaj de timp de 30 minute.

Consumul de reactivi. Pentru o analiză, deși se folosesc circa 1 000 cm³ eter de petrol, se recuperează prin distilare circa 800 cm³, astfel că se consumă circa 200 cm³.

Silicagelul poate fi refolosit la nevoie, adică se poate regenera prin spălare cu cloroform și eter sulfuric, și reuscare la 125°C. Inainte de folosire, acesta se umectează din nou cu cantitatea de apă necesară. Regenerarea se poate face de 2 — 3 ori.

Măsuri de protecție. Eterul de petrol fiind foarte inflamabil, trebuie să se lucreze într-o cameră în care nu se găsesc flăcări; distilarea și recuperarea solventului se va face luînd toate măsurile necesare pentru prevenirea unui incendiu.

Izomerul γ HCH fiind iritant pentru piele (în mai mică măsură și ceilalți izomeri) este

necesar ca după manipularea vaselor în care se aflau aceste substanţe, analiştii să se spele imediat cu mult săpun.

Concluzii.

Metoda Granger Zwilling de analiză cromatografică a fost modificată şi simplificată de noi aşa cum s-a descris mai sus. Sub această formă ea este fosolită în R.P.R. atît la fabricarea HCH tehnic, cît şi a produselor condiţionate pe bază de HCH. Recepţionarea judicioasă ce se poate face cu ajutorul acestei metode preîntîmpină pierderi inutile de substanţă activă şi asigură totodată fabricarea unor produse de concentraţie constantă. Prin aceasta, metoda de analiză cromatografică contribuie şi la o aplicare mai eficace a produsului hexacloran în combaterea insectelor dăunătoare.

Bibliografie

[1] *La Clair J. B.*: Analytical chemistry, vol. 20, 1948, martie, pag. 241.
[2] *Bowen C. V. Millon A. Pororelekin*: Analytical chemistry, vol. 20, aprilie, 1940, pag. 346.
[3] *Furst Land Ramelet*: Chemische Technik, 1953, nr. 7.
[4] *Ţoel M. S.*: Analiza de adsorbţie cromatografică, 1900.
[5] *Fuks N. A., Tchelverikova L. S.*: Zhur. Anal. Khim., 1948, 3. 220–225 si C.A., Vol. 43. 8978 g (1949).
[6] *Ramsey L. L., Patterson W. I.*: J. Assoc. Offic. Ag. chem., 1946; nr. 29, 337.
[7] *Granger C., Zwilling J. P.*: Bulletin de la Soc. Chimique de France, sept.–oct. 1950, pag. 63.

★

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ДОЗИРОВАНИЕ ИЗОМЕРА γ-ГЕКСАХЛОРЦИКЛОГЕКСАНА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Резюме

Описан хроматографический метод дозирования изомера δ-гексахлорциклогексана, как в технических продуктах, богатых γ-изомером, так и тех, в которых данный изомер находится в незначительном количестве.

Как адсорбент метод применяет силикагель, как постоянный растворитель — воду, а как подвижной растворитель—уайт-спирит; для регулирования растворения применяется давление ртутного столба.

★

DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES γ ISOMERS DES HEXACHLORCYCLOHEXANS MIT HILFE DER CHROMATOGRAPHISCHEN METHODE

Es wird eine chromatographische Methode für die Bestimmung des γ Isomers des Hexachlorcyclohexans, sowohl aus technischen in γ Isomer reichen, wie auch aus denjenigen in γ Isomer armen Produkten beschrieben.

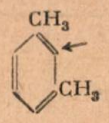
Die Methode benützt Silicagel als Absorbent, Wasser als stationäre und Petroleumäther als bewegliche Phase.

Für die Reglung der Elution wird der Druck einer Flüssigkeitssäule verwendet.

DESPRE IZOLAREA VICINAL-META-XILIDINEI

Ing. J. MARCUS, dr. A. BĂRDEANU şi farm. Z. TEODORESCU

Vicinal-meta-xilidina este un produs relativ greu de preparat, din cauza dificultăţii introducerii grupării amino (respectiv nitro) în poziţia „steric împiedicată" între cei doi metili.



Xilidina tehnică, obţinută prin mononitrare şi reducere ulterioară, din xilen tehnic, se compune din toţi izomerii monoaminaţi [6] ai celor trei xileni *o*, *m* şi *p* aflaţi în xilenul tehnic, afară de mici cantităţi de diaminoderivaţi.

Pentru lămurirea celor ce urmează, se dă o tabelă a constantelor fizice ale xilenilor şi derivaţilor respectivi mononitro şi monoamino.

Separarea vicinal-meta-xilidinei din xilidina tehnică este o operaţie anevoioasă şi de randament inevitabil slab, deoarece după indicaţiile din literatură [1], xilidina tehnică conţine numai 2% vicinal-meta-xilidină.

Prepararea vicinal-meta-xilidinei prin mononitrarea *m*-xilenului *pur* a fost studiată într-un articol recent [2]. Se arată în acest studiu, care analizează lucrările mai vechi şi în special „BIOS"-urile, relative la procedura folosită de industria germană, că operaţia mononitrării nu dă un randament prea bun. Astfel, în condiţii optime de nitrare a *m*-xilenului *pur* se obţin 13 — 14% vicinal-meta-nitroxilen, 80% 4-nitro-metaxilen şi mici cantităţi inevitabile de dinitroderivaţi.

Separarea celor doi izomeri se face diluînd amestecul nitrant pînă la un conţinut de 30% H_2SO_4, antrenînd amestecul cu vapori de apă şi fracţionînd apoi distilatul, în vid, cu o coloană de cel puţin 30 talere teoretice (diferenţa punctelor de fierbere este de circa 25°C la presiune normală, după cum rezultă din tabela 1).

Pentru a putea proceda însă la nitrare, este nevoie de *m*-xilen pur, pentru că în caz contrar, s-ar obţine cel puţin 6 izomeri nitro, care nu s-ar mai putea separa.

Problema separării xilenilor este o chestiune mult dezbătută în literatură. Un referat foarte recent se găseşte în vol. XI al enciclopediei Thorpe [5 bis].

Se ştie că amestecul de xileni, adică xilenul tehnic, se poate separa atît din fracţiunea „uleiul uşor" la distilarea gudroanelor de cărbuni, cît şi din fracţiunea aromatică din ţiţei, rămasă de obicei de la distilarea toluenului.

Compoziţia xilenului tehnic diferă după origina materiei prime, dar, în general, *m*-xilenul este în proporţie mai mare decît *o*- şi *p*-xilenul. Amestecul mai conţine etilbenzen (p. f. = 136,2°C) şi o serie de hidrocarburi alifatice distilînd şi ele între 125° şi 145°C. Xilenul tehnic „pur" standard, trebuie să distile în proporţie de 97% pînă la 142°C (cu 5% cel mult înainte de 138°C).

După date recente [3], componentele şi punctele de fierbere ale unor fracţiuni xilenice petrolifere (raportate la ţiţeiul brut) sînt următoarele:

etilbenzen	136,19°C	— 0,2% vol.
1,1,3 trimetilciclohexan	136,63°C	— 0,2% vol.
p-xilen	138,35°C	— 0,1% vol.
m-xilen	139,10°C	— 0,5% vol.
o-xilen	144,41°C	— 0,5% vol.
4-metil-octan	142,48°C	— 0,1% vol.
2-metil-octan	143,26°C	— 0,4% vol.
3-metil-octan	144,18°C	— 0,4% vol.
1,2,4 trimetilciclohexan	141,2 °C	— 0,2% vol.

O analiză a unui produs de aromatizare „hidroforming" dă următoarele cifre analitice [4]:

toluen	1,6%
etilbenzen	19,4%
p-xilen	16,1%
m-xilen	40,9%
o-xilen	19,5%
fracţiune aromatică	1,7%
alifatice şi olefine	0,8%
	100,0%

Determinarea hidrocarburilor din petrol se face, în ultima vreme, pe cale de analiză spectrală în infraroşu, care permite o determinare directă şi simultană a zeci de produşi prezenţi.

Dintr-o lucrare recentă de acest gen [4] rezultă o proporţie de: *m*-xilen 34,4%, *p*-xilen 12,9% şi *o*-xilen 18,4%, într-o fracţiune aromatică dintr-un ţiţei american, care distilă între 125...143°C.

Despre ţiţeiurile romîneşti se găsesc indicaţii mai vechi [5] precum şi o indicaţie mai recentă [5 bis] unde se arată că fracţiunea xilenică din petrolul romînesc conţine: 26% etilbenzen, 24% *o*-xilen, 42% *m*-xilen şi 8% *p*-xilen.

Noi am găsit într-o fracţiune aromatică din ţiţei romînesc, obţinută de la „Sovrompetrol", un conţinut de 30% *m*-xilen, aplicînd metoda de dozare a lui Reichel (Chem. Ztg. 1931-744) [6], care a fost modificată de cercetătoarea sovietică Sarpova [7].

Metodele de separare ale xilenilor sînt foarte variate după cum se urmăreşte separarea *o*-xilenului (pentru oxidarea la anhidridă

Tabela 1

Constante fizice ale xilenilor şi derivaţilor mononitraţi şi monoaminaţi

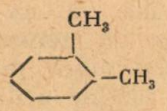
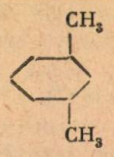
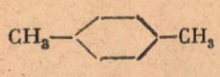
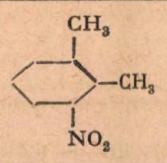
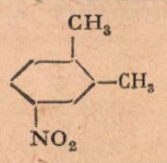
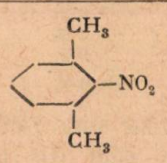
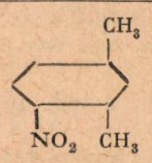
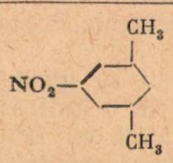
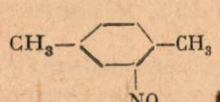
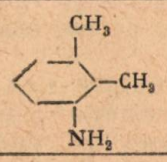
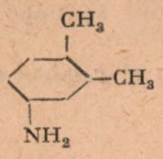
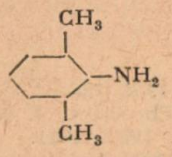
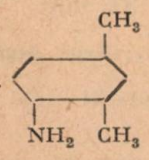
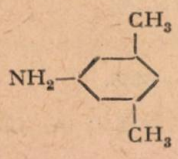
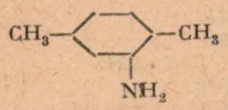
Formula	Denumirea	Punct de fierbere °C	Punct de topire °C	Indice de refracţie	D^{15}
	*o*-xilen	144,4°	−29°	1,5055	0,8804
	*m*-xilen	139,1°	−56,6°	1,4974	0,8684
	*p*-xilen	138,3°	+13,2°	1,4961	0,8654
	3-nitro-orto-xilen	245°	7°...9°		
	4-nitro-orto-xilen	258°	29°		1,1390
	vic-nitro-meta-xilen	255°			1,1120
	nitro-meta-xilen asimetric	237°...244°	2°		1,1350
	nitro-meta-xilen simetric	273°	71...75°		
	nitro-para-xilen	234°...237°			
	3-amino-orto-xilen	212°...222°	−15°		0,9910

Tabela 1 (urmare)

Formula	Denumirea	Punct de fierbere °C	Punct de topire °C	Indice de refracție	D^{15}
	4-amino-orto-xilen	226°	47°...48°		1,0755
	vic-meta-xilidină	211°...216°		1,5577	0,9799
	meta-xilidină asimetrică	212°		1,5547	0,9783
	meta-xilidină simetrică	220°...221°	−20°		0,9935
	para-xilidină	213,5°	+15,5°	1,5591	0,9790

ftalică), *p*-xilenului (pentru oxidarea la acid tereftalic) sau *m*-xilenului. Ele pot fi chimice sau fizice. Cele chimice se bazează pe sulfonarea selectivă a amestecului de xileni și hidroliza selectivă a acizilor sulfonici obținuți. Purificarea se mai poate face și prin oxidare selectivă cu HNO_3 diluat [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17].

Metodele fizice se bazează, în general, pe punctele diferite de congelare ale xilenilor și pe distilarea lor ca azeotropi, adăugînd diferiți solvenți organici, (Etilendiamina, Celosolv etc) sau prin distilare extractivă (cu fenol etc) [5 bis]. De asemenea, o metodă cu totul recentă [18] se pare că realizează o separare bună prin distilare fracționată directă cu o coloană de distilare de tip nou [19], [20], [21], [22], [23].

Scopul nostru fiind obținerea vicinal-meta-xilidinei necesară preparării unui produs farmaceutic, ne-am oprit asupra separării *m*-xilenului din amestecul de xileni, prin nitrare cantitativă la trinitroderivat și separarea de izomeri prin solvire cu acetona [6, 7].

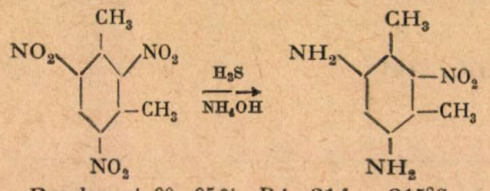
Noi am reușit, aplicînd metoda Löfgren [24] să îmbogățim un xilen brut romînesc, care, după cum am văzut, conține 30% *m*-xilen, aducîndu-l la un conținut de 77% *m*-xilen. Acest lucru este important din punct de vedere tehnico-economic, pentru că nitrînd direct amestecul de xileni cu 30% meta (pentru a obține trinitro-meta-xilen) prin comparație cu amestecul de xileni cu 77% meta, rezultă o diferență de preț de circa lei 50, la kg, avînd în vedere că procedeul prevede aceleași cantități de H_2SO_4 și de HNO_3, indiferent de conținutul în *m*-xilen. Aceasta pentru că *o*- și *p*-xilenul prezenți în amestec consumă, de asemenea, HNO_3 și H_2SO_4 trecînd și ei în dinitro sau trinitroderivații lor, care ulterior sînt îndepărțati prin solvire selectivă în acetonă.

Astfel, conform unui precalcul, un kg trinitro-meta-xilen preparat din xilen brut costă lei 96, pe cînd un kg trinitro-meta-xilen preparat din xilen îmbogățit costă lei 46. Ținînd seamă că această îmbogățire permite și separarea fracțiunii *o*- și *p*, liberă de *m*-xilen, interesantă pentru alte scopuri, după cum am mai menționat, considerăm că varianta aceasta, prin îmbogățire, este de recomandat.

In consecință, pentru separarea vicinal-meta-xilidinei, noi am pornit de la trinitro-meta-xilen, care a fost preparat după metoda

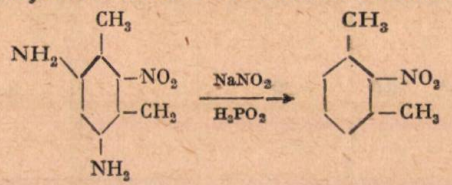
Sarpova [25], la rîndul său preparat din xilen brut romînesc, îmbogăţit după metoda Löfgren [26] la un conţinut de 77% meta-xilen. Se obţine astfel un produs pur cu p.t. 181...182°C şi cu un randament de 80—85% [$C_8H_7(NO_2)_3$].

Reducerea parţială a acestui produs la nitro-diamino-meta-xilen a fost făcută pe calea clasică cu H_2S în mediu amoniacal [27] [28] găsită de noi a fi mai avantajoasă decît alte variante mai moderne.



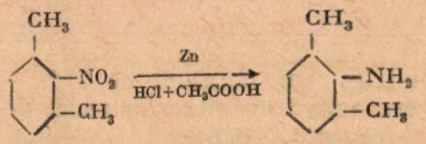
Randament 90—95%. P.t. 214...215°C.

Prin tetrazotare şi dezaminare în prezenţă de acid hipofosforos, în anumite condiţii de lucru, am putut pune la punct, în condiţii bune, obţinerea vicinal-meta-nitro-xilenului pur :



Randament 50—60%.

Prin reducerea cu zinc, HCl şi acid acetic s-a obţinut vicinal-meta-xilidina [29] [30], care se purifică prin distilare în vid.



Randament 75%. P.f. 211...216°C $d_{20} = 0{,}9799$ $n_{21}^{D} = 1{,}5577$.

Produsul a fost identificat prin derivatul acetilat (p. t. 176,5°C) şi prin formilderivat (p. t. 164...165°C) iar conform analizei corespunde la un produs de aproape 100% puritate.

Lucrarea s-a executat în Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice.

Bibliografie

[1] *Ullman* :X—562.
[2] *Kobe* : Ind. and Eng. Chem., 1954, 728.
[3] *Birch* : Progress in Organic Chemistry, I. 83—1952.
[4] *Williams* : J. Analyt. Chem., 1952—1911.
[5] *Tausz* : Angew. Chem., 1919—361.
[5bis] *Thorpe* : Encyclopedia, 1954, XI. 1010.
[6] *Reichel* : Chem. Ztg., 1931—744.
[7] *Sarpova* : C. 1936, I—4770 (Ukr. Chem. Journ. 1935 (10) 176).
[8] *Crafts* : G. r. 114—110; B—1901—34—1350. J. soc. Chem. Ind., 3—354.
[9] *Reuter* : Chem. Ztg., 13—850.
[10] *Clarke* and *Taylor*: J.A.C.S., 1923—45—830.
[11] *Levinstein* : B—1888—17—446.
[12] *Orlow* : C—1928 I—187.
[13] *Iacobsen* : B—1877—10—1009.
[14] *Patterson* : J. chem. Soc., 1924—II—2488.
[15] *Kirschner* : C—1926—I—2681.
[16] *Nakatsuchi* : C—1930—I—1289 şi 2 87 6 C. A. 1930 4768.
[17] *Löfgren* : Svensk. kem. Tid, 1948—12—281.
[18] *Kuhn* : Chimia, 1954.
[19] *Maxwel* : C. A., 1952—1244.
[20] *Sanders* : C. A., 1952—3564.
[21] *Placenov* : J. prikl. chimii, 1952—224.
[22] *Lawrence* : C. A., 1952—5300.
[23] *Sherwood* : Canad. chem. proc., 1953—56.
[24] *Löfgren* : Svensk. kem. Tid., 1948—12—281.
[25] *Sarpova* : C—1936, I—4770.
[26] *Löfgren* : Svenska. kem. Tid., 1948—12—281.
[27] *Fitting* : A—1868—148—6.
[28] *Miolati* : G—1897—I—297.
[29] *Grevnik* : B—1884—A.2430.
[30] *Vesely* : Rec. 1925—44—356.

★

ОБ ОТДЕЛЕНИИ СМЕЖНОГО МЕТАКСИЛИДИНА

Р е з ю м е

Описывается отделение смежного метаксилидина, производство которого является весьма сложным, из за затруднений встречаемых при вводе группы „амино" (соответственно „нитро" в „пространственно-заторможенное" положение между двумя метилами). Продукт выработанный в лаборатории химико-фармацевтического института обладает 100%-ной чистотой.

★

DIE ISOLIERUNG DES VICINALEN-META-XYLIDINS

Er wird die Isolierung des Vicinalen-meta-xylidins beschrieben, ein Produkt welches wegen der Einführung der amino bezgw. nitrogruppe in der sterisch verhinderten Stellung zwischen den beiden Methylen, verhältnissmässig schwer erzeugt wird.

Das in dem Laboratorium des chemisch-pharmazentischen Instituts erhaltene Produkt ist ein Erzeugniss von fast 100% -iger Reinheit.

PRINCIPII GENERALE IN INTOCMIREA PROIECTELOR DE EXECUȚIE

Ing. C. SPANDONIDE

„In proiectele noi să se țină seama de ultimele cuceriri ale tehnicii mondiale, atît în privința construcțiilor, cît și în stabilirea proceselor tehnologice de producție" (din Raportul de activitate al Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Romîn, la Congresul al II-lea al Partidului, prezentat de tovarășul Gh. Gheorghiu-Dej.

Proiectarea utilajului necesar industriei noastre se bazează, pe lîngă calculele tehnologice fizice sau chimice care determină dimensionarea aproximativă a acestui utilaj și care calcule formează tema propriu zisă de proiectare, pe cîteva principii generale de elaborare a proiectelor de execuție și a memoriilor de calcule mecanice, aferente.

In rîndurile de mai jos, se sintetizează aceste principii după cum urmează :

I. *Metoda de lucru* : 1) Cum se proiectează ; 2) Cum se calculează ; 3) Cum se controlează.

II. *Principii de concepție* :

1) Economicitate ; 2) Solicitări și funcționare ; 3) Manipulare, deservire, siguranță funcțională ; 4) Alegerea materialului și a modului de execuție.

III. *Recomandări speciale pentru aparataj chimic.*

Metoda de lucru

1. *Cum se proiectează.* La început se schițează ansamblul general *la scară*, se elaborează variante (dacă este cazul) se alege soluția optimă.

— Se creionează definitiv ansamblul general al soluției alese și se împarte apoi pe grupe principale (subansamble și subsubansamble) după funcțiunea ce acestea au de îndeplinit.

— Se elaborează detaliile de execuție, mergînd pînă la ultimul reper.

— Se revede ansamblul prim, din punct de vedere dimensional, trecînd în el lanțurile de cote unitare ale detaliilor sale.

2. *Cum se calculează.* Paralel cu proiectarea se elaborează și calculele cu dimensionare din punct de vedere al rezistenței materialelor.

In general, *nu se va calcula schematic,* ci de la caz la caz după o prealabilă gîndire a situației de fapt, în ceea ce privește totalitatea forțelor active, solicitările și deformările rezultante ; se va aproxima apoi, durata de funcționare a aparatului, deci uzura în timp ; în ceea ce privește agregatul complet se va calcula puterea necesară, se va aproxima randamentul, din care va reieși apoi puterea instalată, consumul etc.

In cazul cînd proiectantul se consideră sigur pe soluția aleasă și pe dimensionare, poate proiecta la început și calcula la sfîrșit, pentru a verifica încă odată influențele la care trebuie să se aștepte, în ceea ce privește rezistența materialelor, și pentru a-și asigura dimensionarea preconizată.

Funcție de această dimensionare se calculează apoi greutatea netă și brută și în ultimă instanță, prețul de cost. Mergînd pe aceeași linie la variantele creionate ale ansamblului, se determină avantajul unei soluții față de celelalte.

La calcule, proiectantul va fi atent în primul rînd la următoarele puncte :

— la simplele operații aritmetice ;

— la aplicarea justei unități de măsură în formula respectivă, (de exemplu : în cm² în loc de mm², sau mm CA în loc de kg/cm²) (acestea sînt cele mai frecvente greșeli) ;

— la aplicarea de coeficienți neadecvați situați de fapt sau, înfine ;

— la aplicarea de formule întregi neadecvate situației de fapt.

3. *Cum se controlează.* Atît în cursul proiectării, desenării și calculării, cît și la terminare, proiectantul își va revedea lucrarea în cadrul controlului intern, reconsiderînd (persona l sau în colectiv) următoarele puncte :

A. P u n c t e c r i t i c e : ce ar putea să producă greutăți a confecț ionare, la montaj, sau în funcționare :

B. R e z i s t e n ț ă : recalculează secțiunile periculoase, înlătură așa numitele „locuri de crestătură", punctele de aglomerare ale forțelor, momentele încovoietoare suplimentare, etc. La mecanisme mai complicate, se va elabora schema cinematică.

C. L a l o c a ș e d e a l u n e c a r e : va controla împerccherea materialelor „lagăr-ax", calitatea suprafețelor de contact, jocul „lagăr-ax", ungerea, posibilitățile de reajustare după uzură.

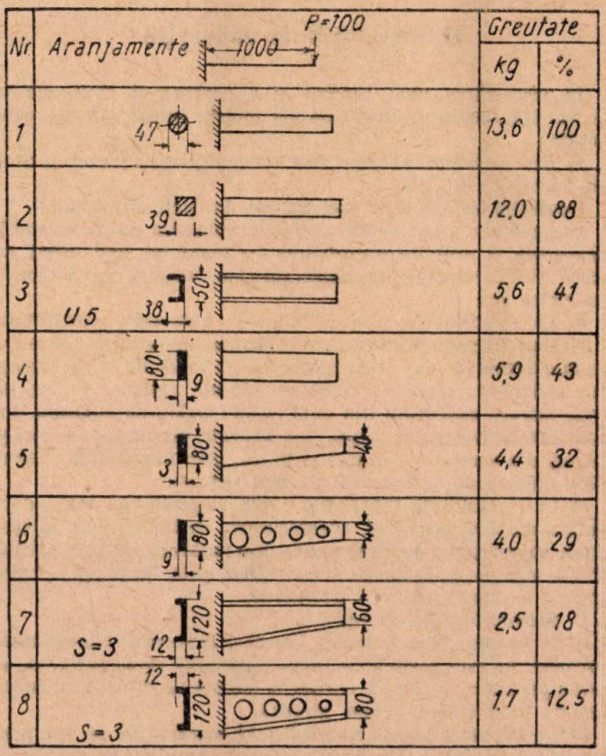


Fig. 1. Variația greutății unei grinzi simplu rezemate în funcție de forma secțiunii.

D. L a r e c i p i e n ț i : va controla etanșeitatea, aerisirea, posibilitate de curățire interioară, suficiența găurilor de vizitare etc.

E. L a a s a m b l a r e : va revedea dacă este asigurată ordinea logică de asamblare, ca de exemplu înșiruirea toleranțelor la aceleași diametre ale unuia și aceluiași ax, dacă este loc pentru mîna monteurului în dreptul locașurilor înguste din carcasă, dacă este loc să intre sudorul în recipient pentru ca să-l sudeze din interior, dacă este necesară fixarea exactă și tolerată, dacă s-au prevăzut șuruburi de centraj, dacă s-au prevăzut adaosuri din tablă pentru păsuire.

F. L a m o d u l d e p r e l u c r a r e este de gîndit ; cum se prelucrează, cum se măsoară și cum se recepționează piesa respectivă. Se va controla dacă există muchea de referință — adică fața *prelucrată* de la care pornesc liniile de cote. Se va concepe, pe cît posibil prelucrarea mecanică pe mașini-unelte obișnuite, cu scule normale și calibre normale.

G. *Din punct de vedere al* u ş u r ă r i i e x e c u ţ i e i trebuie gîndită posibilitatea de unificare a pieselor componente; se va prefera execuţia simetrică, execuţiei de stînga-dreapta; se vor întrebuinţa pe scară cît mai mare, piese şi materiale standardizate, respectiv uşor găsibile în comerţ, renunţînd la aşa numitele execuţii speciale. Se va reduce pe cît posibil numărul de diametre la şuruburi, acesta pentru a reduce numărul dimensiunilor cheilor de strîns necesare acestor şuruburi.

H. In scopul e c o n o m i c i t ă ţ i i se va reduce unde se poate dimensiunea de construcţie, din secţiune (fig. 1), deci din greutate, din volum util; se va înlocui, unde este posibil un material cu altul mai ieftin, se va renunţa *fără a dăuna bunei funcţionări*, la o prelucrare sau la o toleranţă prea fină.

I. In ceea ce priveşte d i m e n s i o n a r e a obiectivului, se va controla dacă această dimensionare este suficientă şi dacă nu este supra-suficientă; se va revedea încă odată dacă există muchia de referinţă, dacă dimensiunea totală este egală cu suma dimensiunilor unitare etc.

Punctele de control de mai sus fac parte intrinsecă din însăşi operaţia de proiectare; ca atare întregul proiect de execuţie trebuie autocenzurat şi eventual modificat, reparat, etc, conform observaţiilor de mai sus.

II. Principii de concepţie

In proiectarea unei maşini şi a părţilor ei componente se va ţine seama de următoarele puncte principiale de concepţie:

1. *Economicitate.* Aceasta înseamnă obţinerea piesei optime cu minimum de cost.

Deosebim economia la trei puncte distincte şi anume:

a) La costul de construcţie: prin aplicarea de construcţii cunoscute şi prin întrebuinţarea pe scară cît mai largă de piese standardizate, de semifabricate uzuale, de execuţii simetrice etc.

b) La costurile de materiale: prin reducerea cantitativă a acestora (formă optimă), prin înlocuirea materialelor scumpe cu mai ieftine (de exemplu table placate în loc de table întregi din oţel aliat; scule de tăiat cu plăcuţe aplicate în loc de scule întregi, executate din oţel rapid; lagăre cu cuzineţi din materiale neferoase scumpe, tot aplicate etc, în loc de locaşe întregi din aceste materiale) şi în fine, prin micşorarea deşeurilor (adaose de prelucrare cît mai reduse).

c) La costurile de fabricaţie: prin alegerea cea mai adecvată a modului operator, (desfăşurarea de lucru) prin micşorarea suprafeţelor de prelucrat, prin reducerea fineţii calitative a suprafeţei, a fineţii toleranţelor, prin formă şi aşezare optimă a suprafeţelor de prelucrat.

2. *Solicitări şi funcţionare*

a) Se va avea în considerare faptul că în stare de funcţionare normală, nu este permis ca piesa respectivă să se rupă, să se uzeze prematur — sau să corodeze înainte de durata de funcţionare pentru care a fost gîndită.

b) La solicitări de şoc sau solicitări alternative se vor prefera, pe cît posibil, legături pretensionate, şuruburi asigurate — cifre minime de deformare elastică sau plastică.

c) Se vor ocoli, pe cît posibil, soluţiile zise „invizibile" ca de exemplu situaţiile de „static nedeterminat".

d) La agregate cu turaţii mari se vor prevedea construcţii cît mai masive, o echilibrare optimă a maselor în mişcare, respectiv o atenuare cît mai eficace a amplitudinilor de rezonanţă.

e) In scopul micşorării zgomotului sînt de preferat construcţii cu cuzineţi de alunecare în loc de cei de rostogolire, sînt de preferat reductoare cu melc sau cu roţi conice dezaxate în locul celor cu roţi frontale, sînt de preferat, în fine, roţi frontale oblice în loc de roţi frontale drepte, etc. Apoi pentru angrenaje sînt de preferat materiale antirezonante ca: lemn, cauciuc, materii plastice, la nevoie chiar fontă, în loc de oţel sau bronz.

f) La locurile de alunecare sau de uzură se va căuta să se realizeze micşorarea acestei uzuri prin împerecherea cea mai propice a materialelor, prin optimă prelucrare a suprafeţelor, prin ungerea cea mai adecvată.

Eventual se va căuta posibilitatea de cît mai uşoară înlocuire a pieselor de uzură; de exemplu: contacte electrice, cuzineţi de lagăr, benzi de frînă şi de cuplaje, muchii tăietoare la maşini — unelte, duze de injecţie, garnituri în presetupe etc.

g) Se vor aplica întotdeauna garnituri de etanşare sigure, atît contra trecerii presiunii din afară înspre interior, cît şi pentru viceversa.

3. *Manipulare, deservire, siguranţă funcţională.*

a) Uşurarea manipulării agregatului se realizează prin aşezarea judicioasă a detaliilor, prin alegerea formei exterioare a mînerelor, cît şi prin posibilitatea lor de manevrare mai uşoară. Este de dorit concentrarea acestor mînere într-un singur punct, uşor accesibil şi postat cît mai în cîmpul vizual al lucrătorului.

b) Să se tindă, pe cît posibil la situaţia optimă, în care beneficiarul nu este obligat să se îngrijească de întreţinerea aparatului încredinţat lui (afară de ungere); aceasta mai cu seamă la bunurile de larg consum.

c) In ceea ce priveşte siguranţa de funcţionare este necesar să se poată prevedea *ce se poate întîmpla* în caz de cedare a unei oarecare piese. Sînt urmările grave? Poate fi pericol de moarte? De exemplu: frîna unui automobil sau dispozitivul de blocare al unui ascensor se va proiecta complet după alte criterii de siguranţă, decît frîna de oprire a unui strung.

d) Ca măsuri de siguranţă specială pentru protecţia muncii se vor prevedea huse de tablă la lanţuri, la curele, la roţi dinţate, la şaibe de polizor, la pene cu nas, rotative. Se vor prevedea apoi dispozitive de protecţie a mîinilor la ştanţe, apărători contra atingerii pieselor sub tensiune electrică, apărătoare a ochilor în cazurile de procedee de fabricaţie emiţătoare de radiaţii (sudură electrică), sau de stropire (în industria chimică); se vor prevedea încuietoare speciale contra manevrărilor nepermise la cutii de contacte electrice, dispozitive de blocare pentru cursă limită, la poduri rulante sau alte aparate de ridicat — contra suprasarcinilor, contra vitezelor sau turaţiilor prea mari, contra deşurubării; grilaje împrejurul rezervoarelor îngropate şi neacoperite sau la balustrade înalte, etc.

e) Se va avea în vedere uşurarea controlului şi a întreţinerii în bună stare a locurilor de uzură, a locaşelor de etanşare a celor de ungere. Se va avea în vedere posibilitatea de uşoară controlare a nivelului uleiului, eventual şi a temperaturii sale.

f) Se va căuta să se realizeze o formă exterioară cît mai plană a maşinii; ea uşurează menţinerea ei curată şi micşorează pericolul contra accidentelor. Cît mai puţine chei pentru întreţinere.

4. *Materialul şi felul execuţiei.*

In funcţie de forma exterioară şi de numărul de bucăţi se decide asupra materialului şi modului de prelucrare al unei p ese oarecare. De exemplu, se decide dacă se execută din fontă sau din oţel turnat, dacă se execută matriţată sau forjată liber, prelucrată din bară laminată sau din tablă ambutisată, sau, în fine, în construcţie sudată. Piesa se va turna din oţel, fontă, metal sau aliaj neferos, după scopul pe care trebuie să-l îndeplinească în stare de funcţiune şi după solicitările (fizice sau chimice) la care va trebui să reziste.

In funcţie de numărul de bucăţi necesitat şi de precizia de turnare se hotărăşte dacă se toarnă în nisip — în cochilie, sau sub presiune.

Reguli de concepţie pentru piese turnate

A. M o d e l e i e f t i n e se obţin prin:

— linii de contur simple, drepte sau arcuri de cerc;

— suprafeţe simple (plane sau de revoluţie);

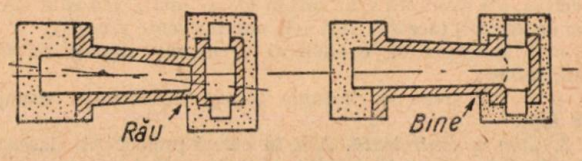


Fig. 2

— modele dintr-o bucată fără miezuri speciale;

— miezuri simple şi asigurate contra deplasării (fig. 2

B. Piese cu cheltuieli mici de formare se obțin prin:

— rotunjiri ale trecerilor de la o secțiune la alta (fig. 3);

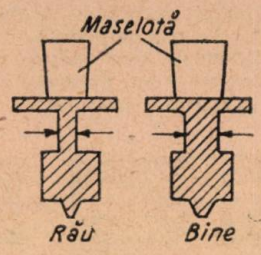


Fig. 3

— reducere la minim a înălțimii de formare;

— reducerea la minim a numărului planurilor de separare, în scopul obținerii de cît mai puține cutii de formare;

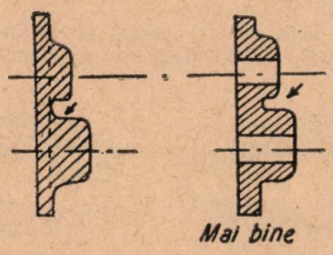


Fig. 4

— separarea pieselor complicate în mai multe piese componente simple, prinse apoi între ele cu șuruburi.

C. Micșorarea rebutului se obține prin:

— secțiuni suficient de mari pentru trecerea cît mai ușoară a materialului lichid (fig. 4);

— cît mai mici aglomerări de material în scopul reducerii segregațiilor și retasurilor;

— rotunjiri cu raze conforme prescripțiilor STAS (fig. 5);

— aripi de întărire mai subțiri decît pereții limitrofi (fig. 6);

Fig. 5

— suprafețele oblice se vor prefera suprafețelor orizontale de exemplu la spițe de roți.

D. La piese din fontă temperată se vor menține pe cît posibil grosimi constante de perete între 3 și 8 mm, aceasta pentru asigurarea procesului de temperare.

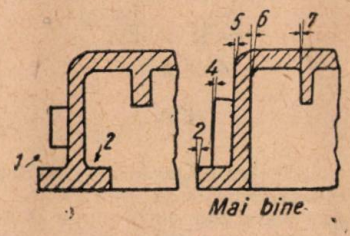


Fig. 6

E. Reguli de concepție pentru piese sudate. Piesele sudate pot fi socotite întotdeauna ca soluții

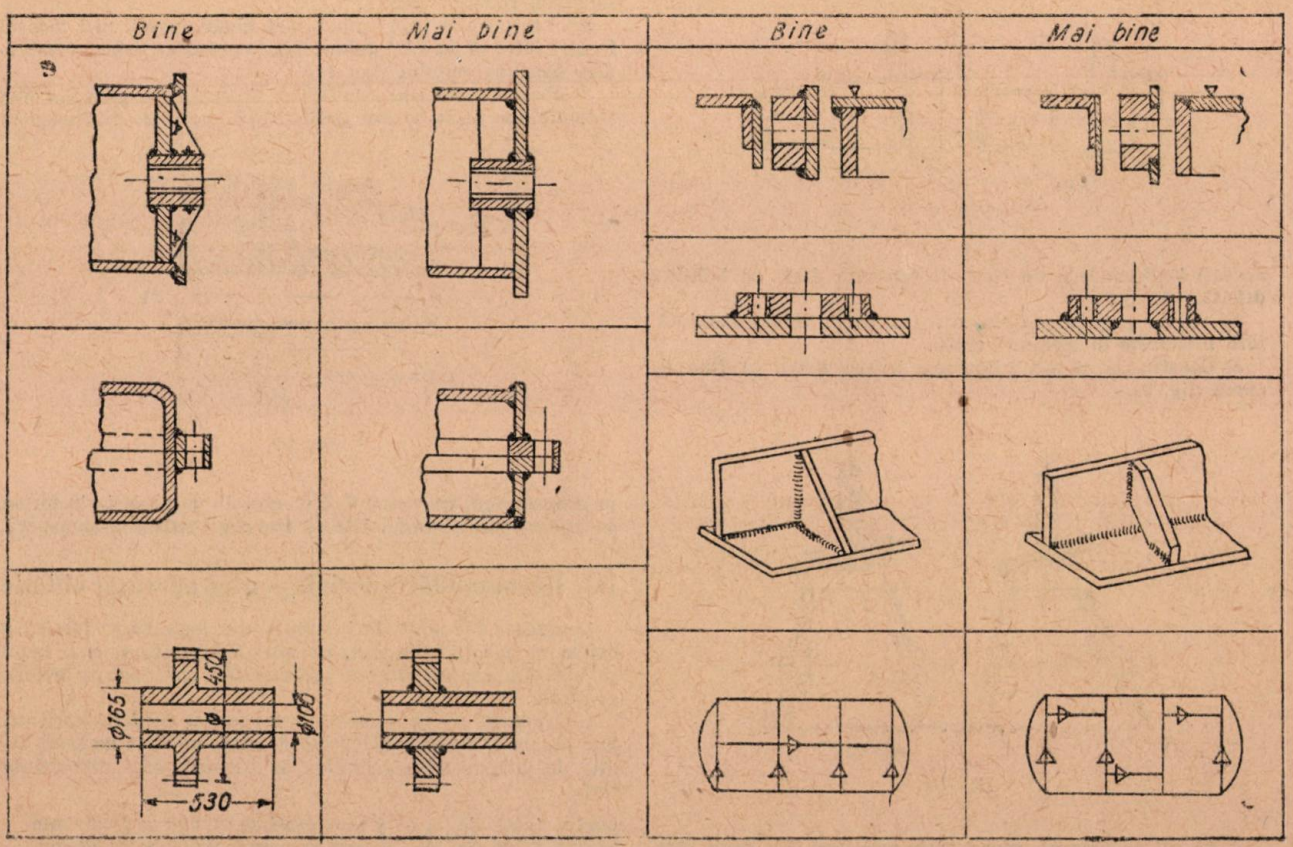


Fig. 7

înlocuitoare ale pieselor asamblate prin nituire, prin fretare sau ale celor turnate.

In aceste considerente redăm cîteva exemple de aplicare ale construcţiilor sudate, atît pentru piese mecanice, cît şi pentru vase sau recipienţi (fig. 7).

Reguli de concepţie pentru piese prelucrate.

De preferat ca piesa prelucrată să aibă forma care necesită timpii cei mai mici de *prins* pe masa raboteuzei sau în plan-şaiba strungului, de *prelucrare* propriu-zisă şi de *măsurare* şi control. Pentru asigurarea acestor condiţii este bine să se ţină seama de criteriile ce urmează :

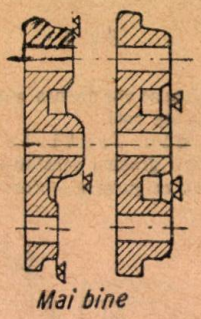


Fig. 8

a) Suprafeţele plane sau de revoluţie să fie paralele sau perpendiculare pe faţa de prindere : ele vor fi cele mai simple de prelucrat.

b) La piese de revoluţie, marginile sau ochiurile proeminente se prelucrează mai ieftin de cît la cele fără (de exemplu flanşi).

c) Să se prefere soluţii cu feţe de prelucrare care stau la aceeaşi înălţime faţă de cota de referinţă decît cu înălţimi diferite (fig. 8).

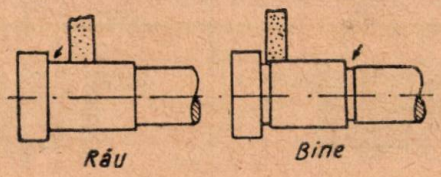


Fig. 9

d) Se vor prefera piesele care se pot prelucra deodată, fără întoarcere în maşina-uneltă.

e) Construcţia să nu împiedice ieşirea sculei la fine de cursă (fig. 9).

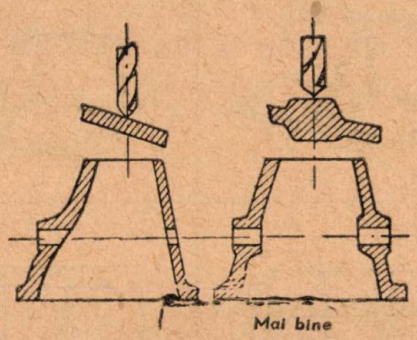


Fig. 10

f) Să nu se prescrie piese prelucrate mai fin decît este funcţional neapărat necesar.

g) Să se renunţe pe cît posibil la toleranţe prea strînse.

h) De preferat diametre cu burghii uşor de aprovizionat. Găurile oblice vor fi prevăzute cu feţe speciale de atac, perpendiculare pe direcţia de găurire (fig. 10).

i) Găuri de acelaşi diametru sînt mai uşoare de găurit, de alezat şi de măsurat, decît găuri de diametre diferite sau de găuri înfundate. Găurile înfundate să aibă fundul conic (fig. 11). Găuri înfundate care trebuie prelucrate *şi axial* (de exemplu mortezate) se vor prevedea cu degajare la fund pentru ieşirea cuţitului şi a şpanului.

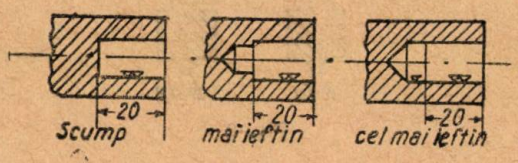


Fig. 11

k) Nu centraţi pe filet, ci prevedeţi gulere de centrare. Teşiţi muchiile acestor gulere.

l) Legături prin contact presat (fretatul) lor) sînt mai ieftine decît legături împănate sau asigurate prin şuruburi cu condiţia însă să se execute întocmai aşa, încît să-şi poată îndeplini rolul cu succes.

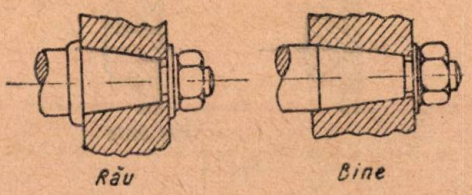


Fig. 12

m) La legături prin conus, nici conul însuşi, nici locaşul în care intră să nu aibă gulere, căci acestea ar putea să împiedice blocarea conului (fig. 12).

n) Piese unitare sau asamblate, să nu fie mai grele sau mai voluminoase decît permit posibilităţile normale de transport pe autocamion, pe vagon C.F.R. etc. Se va proiecta în forma exterioară care economiseşte cît mai mult spaţiu de transport.

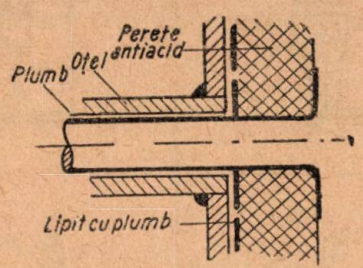


Fig. 13

III. Recomandări speciale pentru aparataj chimic

Deoarece mai mult de jumătate din aparatura chimică o ocupă recipienţii cilindrici, cu sau fără presiune, este cazul să insistăm asupra cîtorva recomandări specifice proiectării acestora :

1. *Mantaua* se va proiecta — în scopul confecţionării cît mai uşoare şi cu cît mai puţine deşeuri, pe bază de tablă de oţel de dimensiuni comerciale de depozit, care dimensiuni sînt :

pentru tablă de 1— 4 mm grosime : 2 000 × 1 000 mm
pentru tablă de 5—20 mm grosime : 6 000 × 1 600 mm
pentru tablă de 21—40 mm grosime : 4 000 × 2 500 mm

Totodată, se va ține seama de dimensiunile fundurilor bombate sau plane normalizate conform STAS 3326—52 sau conform NIHIMAS 4—1—47, în ceea ce privește diametrul.

De asemenea, se va căuta să se păstreze proporția uzuală a raportului $\frac{\text{lungime}}{\text{diametru}}$ conform formulei:

$$1{,}35 < \frac{L}{D} < 2{,}7,$$

2. *Funduri, capace.* La vase cilindrice fără presiune, montate vertical și direct pe pardoseală se aplică funduri plane. Dacă stau însă suspendate pe suporți (tălpici) sudați la manta sau montați pe eșafodaj marginal în formă de brîu, li se aplică funduri conice, respectiv bombate.

La vase cu o presiune de $\pm$ 0,2 at, se vor prevedea funduri, respectiv capace, plane. Peste această limită, funduri, respectiv capace, bombate.

3. *Diverse.* La toate vasele sub presiune se va prevedea obligatoriu un ștuț pentru supapă de siguranță și unul pentru manometru. De asemenea, se va prevedea placă de timbru.

In vasele cu mecanism barbotar ale căror axe trec desigur prin presgarnituri să nu considerăm aceste presgarnituri și ca lagăre de ghidaj, ci să aplicăm lagăre speciale în acest scop. Axul barbotar nu va fi unul și același cu axul mecanismului de antrenare. (Acesta este de obicei un reductor de turație cu ax vertical montat pe capacul vasului), ci se va prinde de acesta din urmă cu un cuplaj fix, de preferință cu mufe.

Vasele supuse coroziunii se vor căptuși cu cărămidă antiacidă și tencuită cu mortar de chit antiacid. Se vor prefera cărămizile-pană, tip Tîrnăveni.

Pentru acid sulfuric diluat, vasele se vor proteja și cu cămașă de plumb sau (mai bine, deși mai scump) se vor omogeniza cu plumb. La vase căptușite cu plumb și cu *pereți antiacizi*, diversele ștuțuri se vor căptuși și ele cu plumb, iar pe pereții exteriori ai țevii protectoare se vor adopta două flănși de plumb, din care una lipită la mantaua de plumb a vasului, iar a doua se va reborda conform fig. 13 peste zidul antiacid.

Bibliografie

[1] *** : Colecția de standarde STAS (grupele U, B, C).
[2] *** : Colecția de norme ale industriei chimice sovietice de mașini (NIHIMAS). 1950
[3] *** : Manualul inginerului mecanic de industrie chimică, Ed. de Stat pentru literatură tehnică, Moscova. 1950
[4] *Niemann*: Elemente de mașini, Ed. Springer. 1950
[5] *Aussum*: Vase sub presiune, Ed. W. Knapp, Halle/Saale. 1951.
[6] ***: Hütte, vol. I, Edit. tehnică. 1951.

★

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗРАБОТКИ РАБОЧИХ ЧЕРТЕЖЕЙ

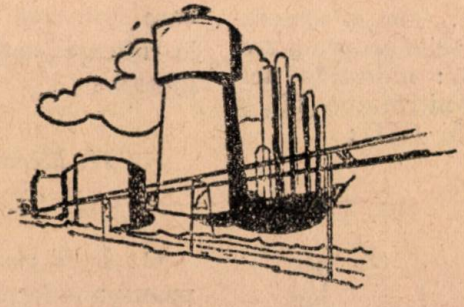
Резюме

В статье рассматривается обобщение ряда закономерностей разработки рабочих чертежей и пояснений к соответствующим механическим расчетам.

★

ALLGEMEINE GRUNDSÄTZE FÜR DIE AUFSTELLUNG DER AUSFÜHRUNGS-ZEICHNUNGEN.

In diesem Artikel werden einige allgemeine Grundsätze zwecks Aufstellung der Ausführungszeichnungen und der betreffenden mechanischen Berechnungen angegeben.



ANALIZĂ CATALITIMETRICĂ IV.

DETERMINĂRI SEMICANTITATIVE PRIN UTILIZAREA FENOMENULUI DE CHEMILUMINISCENȚĂ

Chim. T. BRAUN

Analiza catalitimetrică se ocupă cu dozarea ionilor care exercită o acțiune catalitică asupra unei reacții, potrivit alese, care decurge în fază omogenă (lichidă) și a cărei viteză este practic nulă în lipsa catalizatorului respectiv [1].

Evaluarea cantitativă pornește de la interdependența dintre viteza (timpul de reacție), sau un factor legat direct de acesta și cantitatea de catalizator.

Rezolvarea practică a unor asemenea dozări cere întotdeauna găsirea unui parametru dependent de timpul de reacție care să varieze în funcție de cantitatea catalizatorului și a cărui urmărire printr-un mijloc oarecare să presteze pe cît se poate date numerice.

In cazul dozării urmelor de vanadiu și cupru descrisă anterior [2] parametrul urmărit a fost intensitatea coloratiei soluției de analizat.

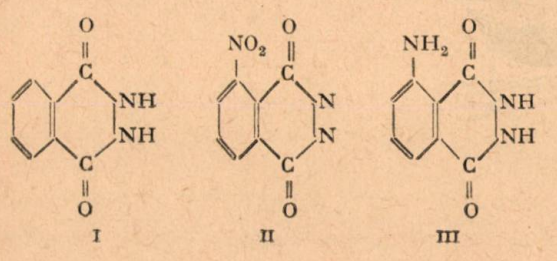
Dar în afară de variația culorii, unele sisteme în soluție mai prezintă și alte parametre a căror urmărire ar putea corespunde scopului amintit.

Faptul [3] că anumite substanțe pot exercita o acțiune catalitică asupra reacției de oxidare a hidrazidei acidului 3-amino-ftalic, oxidare catalitică însoțită de un puternic proces de chemiluminiscență, ne-a determinat să examinăm aplicabilitatea acestui fenomen în catalitimetrie.

I. Chemiluminiscența ftal-hidrazidelor

(Condiții de apariție a luminiscenței)

Dintre combinațiile organice care produc fenomene de chemiluminiscență în urma unei acțiuni externe, un interes deosebit îl prezintă ciclohidrazidele acidului ftalic. Atenția cercetătorilor a fost îndreptată în special asupra a trei combinații din această clasă: hidrazida acidului ftalic (I), cea acidului 3-nitroftalic (II), și și cea a acidului 3-aminoftalic (III):



I II III

Ultima din seria amintită, cunoscută sub denumirea de „luminol" descrisă pentru prima dată de Schmitz [4] a cărei luminiscență prezintă randamentul cuantic cel mai ridicat, a format obiectul a numeroase și detaliate cercetări.

Se menționează că luminiscența apare numai numai în mediul alcalin.

Dintre acțiunile oxidative care au ca urmare apariția luminiscenței vom insista numai asupra apei oxigenate, cea mai importantă din punct de vedere al studiului de față.

Diferiți autori sînt de acord în ceea ce privește semnalarea apariției unei slabe luminiscențe a soluțiilor alcaline de luminol în prezența apei oxigenate.

Eficacitatea acțiunii H_2O_2 în ceea ce privește randamentul procesului de luminiscență, este considerabil majorată de anumiți catalizatori.

Dintre ionii simpli o eficacitate variabilă prezintă Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} și în special Co^{2+}, Co^{3+} și Cu^{2+} [3].

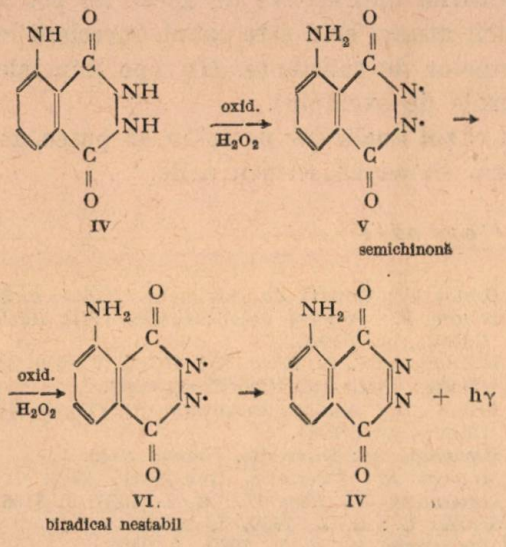
O acțiune catalitică remarcabilă exercită și complecșii organo-ferici, mai ales sub forma unor produși naturali care conțin fier ca: hemină, hemoglobină, sînge, complecși ferici derivați ai clorofilei etc. In toate aceste combinații este legat chelatic.

Ultimele exemple citate nu fac decît să argumenteze o afirmație a noastră [5] după care formarea legăturilor chelatice contribuie la ridicarea activității catalitice în cazul ionilor metalici.

II. Mecanismul chemiluminiscenței luminolului

O schemă recentă propusă de A. Bernahose [6] presupune formarea unei semichinone (V) intermediare, a cărei oxidare ulterioară ar da naștere unui biradical nestabil (VI). Regruparea internă a acestui biradical în vederea formării produ-

sului final (IV) de oxidare ar fi origina luminiscenței:



III. Aplicații analitice

Luminiscența soluțiilor de luminol oxidate cu H_2O_2 în prezență de catalizatori a oferit posibilitatea recunoașteril calitative atît a apei oxigenate, cît și a diferiților catalizatori. Literatura cunoaște o serie de recunoașteri de acest fel [8, 9, 10, 11, 12].

In vederea unei valorificări cantitative sau semi-cantitative a recunoașterilor catalitice cu luminol și H_2O_2, în concordanță cu cele fixate la începutul prezentei note, ar rămîne găsirea parametrului variabil.

Variația intensității luminiscenței soluției în prezența catalizatorilor ar putea pezenta acest parametru.

Condiția teoretică a dozării catalitimetrice și anume existența proporționalității directe între parametrul ales (intensitatea luminiscenței) și cantitatea de catalizator este îndeplinită în acest caz. Dificultatea intervine deabia atunci cînd se pune problema urmăririi variației parametrului respectiv.

Există însă un procedeu adecvat pentru înregistrarea fenomenului luminos trecător pe care-l produce o reacție luminiscentă.

Cu ajutorul acesteia nu se obțin date numerice, el este însă deosebit de poprice pentru comparări, fiind în stare să presteze rezultate semicantitative, sau chiar cantitative.

Metoda se bazează pe utilizarea unui înregistrator fotometric simplu format dintr-o fășie de hîrtie fotosensibilă (hîrtiei pentru fotocopii) dimensiunile 6 × 4 cm care se înfășoară pe eprubeta în care are loc reacția și se fixează cu ajutorul a două inele de cauciuc.

Coloana de soluție luminiscentă înegrește hîrtia fotosensibilă în mod proporțional cu intensitatea luminiscenței (în caz că timpul de expunere este constant).

Cu ajutorul unei scări comparative (de etalonare) cu soluții de concentrație cunoscută, din gradul de înegrire a hîrtiilor, prin comparație, se poate aprecia cantitatea de catalizator dintr-o probă necunoscută.

Hîrtia fotosensibilă se înfășoară în jurul eprubetei de reacție în care înălțimea de lichid să nu treacă de 4 cm, în așa fel încît să cuprindă complet o fișie de aproximativ 1,5 cm trecînd și peste primul strat, formînd un strat dublu.

Se recomandă ca hîrtia sensibilă să fie înfășurată pe eprubetă, împreună cu o hîrtie neagră ceva mai lungă.

Ambele hîrtii se înfășoară pe o eprubetă și se fixează cu două inele de cauciuc.

Se scoate eprubeta, iar teaca cilindrică de hîrtie se așază pe masă în poziție verticală.

In momentul introducerii eprubetei conținînd soluția alcalină de luminol și H_2O_2 în teaca de hîrtie astfel pregătită, se pornește un ceas stopper.

Soluția de reactiv se obține dizolvînd 1 g luminol și 20 g hidroxid de sodiu în 1 000 ml apă distilată.

Inainte de determinare, soluția se diluiază cu un volum identic de soluție de 1% de apă oxigenată.

Peste 5 secunde (timp necesar pentru a introduce liniștit vîrful pipetei umplute anterior în gura eprubetei) se scurge în eprubetă soluția conținînd catalizatorul (ionul de determinat).

In momentul potrivit (timpul de expunere) se scoate brusc eprubeta din teaca de hîrtie, timpul de expunere este de 40 secunde.

Cu o serie de soluții de diluții diferite se înregistrează o scală etalon de hîrtii cu înegrire progresivă corespunzînd cantităților crescînde de catalizator. Compunerea hîrtiei obținute în cazul soluției de cercetat cu scara etalon permite aprecierea semicantitativă sau chiar cantitativă a urmelor de catalizator.

Determinări de acest fel au fost executate cu soluții de cobalt și cupru permițînd aprecierea cantităților pînă la 0,001 γ respectiv 0,0001γ.

Metoda poate fi aplicată cu succes la determinarea oricărei substanțe care catalizează

oxidarea luminolului cu apă oxigenată Fe^{3+}, hemină, sînge, ferocianură etc, cu condiţia ca temperatura, concentraţia reactorilor şi diametrul eprubetei în cazul înregistrării etalon, cît şi în cazul determinării pe proba necunsocută, să fie menţinută constante.

Inainte de determinare, soluţia se diluiază cu un volum identic de soluţie 1% de apă oxigenată.

Operaţiile cu o soluţie de acest fel cer o anumită experienţă, mai ales în ceea ce priveşte încercările calitative.

Drept etalon subiectiv se ia acea luminiscentă pe care o produce 1 ml de soluţie de catalizator de cupru corespunzînd unei concentraţii de 10γ Cu.

V. Concluzii

Reactivii uşor accesibili şi executarea simplă a determinărilor catalitimetrice prin chemiluminiscenţă permit ca aceste metode să fie executabile în orice laborator modest utilat.

Dozările informative de acest fel pot aduce servicii atunci cînd este cazul aprecierii rapide a urmelor de substanţe. (In ape minerale sau naturale de exemplu).

In cazul analizelor pe teren ar putea, de asemenea, să aducă servicii utile.

Bibliografie:

[1] *Braun T.*: Revista de Chinie, nr. 7/1954, p. 319.
[2] *Braun T.*: Analiza catalitimetrică (III), Revista de Chimie, nr. 7/1955.
[3] *Wasserman*: C. N. Acad. Sci. U.R.S.S. 1939, 24, 704.
[4] *Schmitz*: Disertaţie, Heidelberg, 1902.
[5] *Braun T.*: Analiza catalitimetrică (II), Revista de Chimie, nr. 5/1955.
[6] *Bernanose A.*: Disertaţie, Nancy, 1948.
[7] *Moldvai R.*: Disertaţie, Budapesta, 1942.
[8] *Langenbeck W., Ruge W.*: C. Z. 1937, I, 3186.
[9] *Schales O.*: C. Z. 1939, I, 2394.
[10] *Steigmann A.*: C. Z. 1939, I, 2303.
[11] *Specht W.*: C. Z. 1937, 4539.
[12] *Plotnikov—Kubal I.*: C. Z. I, 1939, II. 484.

★

КАТАЛИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (IV)

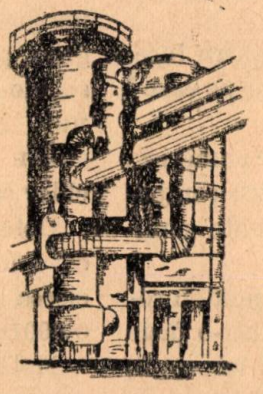
Резюме

В статье рассматриваются легко доступные реагенты и простое выполнение определений хемилюминесценцией, допускающей проведение анализов в любой несложно оборудованной лаборатории.

★

KATALYTIMETRISCHE ANALYSE IV.

In diesem Artikel werden die leichterziehlbaren Reagenzien und die einfache Ausführung zur Feststellung durch chemische Lumineszenz behandelt, welche durch diese Methoden in jedwelchem bescheiden ausgerüstetem Labor die Ausführung ermöglichen.



In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii d n publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerile indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Organică

PROCEDEU DE CLORURARE FOTOCHIMICĂ A METANULUI Procedeul de clorurare a substanțelor organice saturate, în special a parafinelor, se deosebește prin faptul că clorurarea are loc sub acțiunea luminii, iradiată de la o altă reacție de clorurare (de exemplu reacția dintre H_2 și Cl_2), care poate decurge atît în același corp de reacție, cît și într-o cameră separată.

Tubul decuarț în care are loc arderea H_2 în Cl_2 este introdus într-un alt tub de un diametru mai mare și în care se trece amestecul de CH_4 (20 p) și Cl_2 (80 p/h). Flacăra se reglează astfel ca temperatura în tubul exterior să fie menținută în limitele 250...300°C. Prin absorbția amestecului răcit se obține un amestec de CCl_4 și $CHCl_3$ (0,06 p/h).

02—2—006

OXIDAREA CATALITICĂ A FENANTRENULUI Se studiază obținerea anhidridei ftalice prin oxidarea catalitică cu aer a fenantrenului în fază gazoasă. S-a arătat că la încercarea a doi catalizatori: $V_2O_5.K_2SO_4$ pe suport de silicagel, și V_2O_5 pe suport de Al_2O_3, se obține un randament mai bun de anhidridă ftalică prin utilizarea primului din catalizatorii menționați. Temperatura optimă de reacție este 450°C; la temperaturi mai înalte decît 450°C, oxidarea merge pînă la CO_2; la o temperatură mai joasă de 450°C rămîne fenantren nereacționat. Inafară de aceasta, la 450°C are loc formarea de cantități minime de anhidridă maleică. In condiții optime de reacție, numai 30% din fenantren se transformă în anhidridă ftalică, (randament 59—60%), 44% se oxidează la CO_2 și 25% se transformă în anhidridă maleică, CO și compuși de tipul chinonelor.

02—2—007

FRACȚIONAREA ACIZILOR GRAȘI Amestecul de acizi grași se introduce în partea mijlocie a unei coloane. In partea superioară a coloanei se introduce solventul polar, furfurolul, iar solventul nepolar; de exemplu izooctanul, se introduce la partea inferioară a coloanei. Temperatura în coloană se menține sub temperatura la care se amestecă solvenții polari și nepolari. Rafinatul și extractul în solvent polar se evacuează prin părțile opuse ale coloanei.

02—2—008

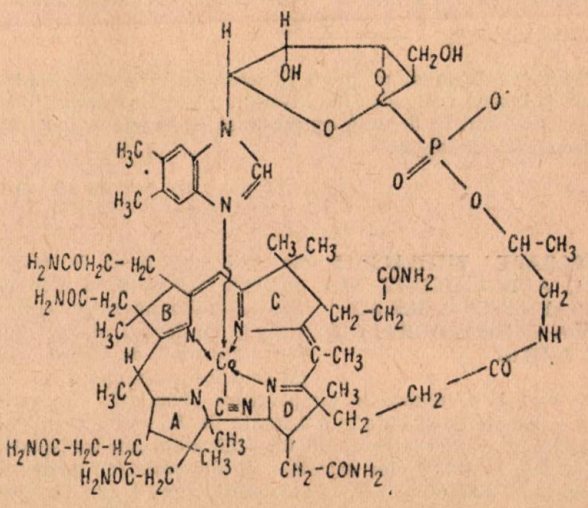
PROCEDEU PENTRU PURIFICAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE CLORURATE Se propune un nou procedeu de purificare a amestecului de hidrocarburi aromatice clorurate în nucleu (derivați clorurați ai benzenului, toluenului, xilenului, naftalinei și tiofenului), conținînd adaosuri de substanțe clorurante care constă în antrenarea produsului clorurat brut cu vapori în prezența unei soluții de NaOH și NH_3. Produsul clorurat este antrenat, iar adaosurile rămîn în cazanul de distilare.

02—2—009

PROCEDEU DE OBȚINERE A ACIDULUI ADIPIC Procedeul constă în faptul că ciclohexanul este oxidat mai întîi cu aer la 50 și 175°C la 3,5—17,5 at pînă cînd 0,5 ~ 2 moli de O_2 reacționează cu un mol de ciclohexan. După aceea, este separat ciclohexanul nereacționat și amestecul de reacție este oxidat cu HNO_3, soluție apoasă de 30—75% la o temperatură între 50 și 150°C și presiune de 1—35 at. Al doilea stadiu de oxidare poate fi realizat la o temperatură între 40 și 90°C prin recircularea amestecului de reacție și a HNO_3 într-un circuit închis în care ele se află, în raportul HNO_3 de 100%: amestec de reacție = 2—20. Procedeul poate fi utilizat și pentru obținerea altor acizi bibazici din hidrocarburile aliciclice corespunzătoare.

02—2—010

STRUCTURA VITAMINEI B_{12} Prin degradarea alcalină energică a vitaminei B_{12} s-a putut izola din amestecul de reacție un acid hexacarbonic, cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Acest acid a fost obținut în stare cristalină și prin analiza roentgenografică a unui cristal s-a putut determina perfect structura lui. Pe baza formulei acestui acid, cum și pe baza celorlalte produse de degradare obținute pe altă cale, s-a putut determina definitiv structura vitaminei B_{12} care este următoarea:



Din formulă se poate constata că aici este vorba de un sistem tetrapirolic, parțial hidrogenat, neîntîlnit pînă în prezent în natură. O altă particularitate interesantă este prezența unei grupe cianice legate direct de atomul de cobalt, situat între cele patru nuclee pirolice A, B, C, D,. Formula brută a vitamineiB_{12} este: $C_{63}H_{90}N_{14}O_{14}PCo$. Prin oxidare vitamina B_{12} se transformă în oxivitamina B_{12} care nu mai are nici un efect fiziologic. Oxivitamina B_{12} conține o grupă hidroxilică situată probabil în nucleul B.

02—2—011

Chimie Analitică

O METODĂ CHIMICĂ DE ANALIZĂ A DIPENICILINEI

Deoarece dipenicilina (*NN'*-dibenziletilendiamindibenzilpenicilina) este foarte puţin solubilă în apă (0,015%), nu se poate aplica la determinarea penicilinei prin metoda iodometrică obişnuită. Aplicarea altor solvenţi (amida formică, acetonă, etanolul, soluţia apoasă de metanol) a fost infructuoasă. Cele mai bune rezultate s-au obţinut prin tratarea suspensiei apoase a preparatului cu o soluţie de iod.

500 ml de dipenicilină se tratează cu 1—2 ml de hidroxid de sodiu *n* şi se introduc într-un balon de 500 ml cu apă. După 2—3 minute de agitare, se adaugă apă la 500 ml. Se iau trei probe de cîte 5 ml în baloane de cîte 200 ml şi se tratează cu 5 ml de hidroxid de sodiu *n*. După 10 minute, fiecare probă se tratează succesiv cu cîte 5 ml de acid clorhidric 1,1 *n* şi cu cîte 20 ml de iod 0,01 *n*. După un repaus de 15 minute, excesul de iod se titrează cu tiosulfat de sodiu, 0,01 *n*. Pentru efectuarea probei martor se introduc 4—6 mg de dipenicilină într-un balon care conţine 10—15 ml apă şi se tratează cu 20 ml de iod 0,01 *n*, iar apoi se titrează imediat cu o soluţie etalon de tiosulfat de sodiu.

Pentru calculul activităţii probei cercetate (unit/mg) se foloseşte formula:

$$A = \frac{(B-S) \times N \times 6615}{W}$$

în care:

B este titrul tiosulfatului în proba martor;

S — titrul tiosulfatului în proba cercetată;

N — normalitatea soluţiei de tiosulfat;

W — greutatea probei cercetate (în g).

Puritatea probei de analizat (%) se calculează după formula:

$$\text{Dipenicilină } \% = \frac{A \times 100}{1\,307}$$

Puritatea dipenicilinei poate fi determinată şi după conţinutul în dibenziletilendiamină. Rezultatele celor două metode menţionate sînt în deplină concordanţă cu datele metodei de determinare biologică.

02—3—001

SEPARAREA TETRACICLINEI, AUREOMICINEI ŞI TERAMICINEI PRIN METODA CROMATOGRAFIEI PE HIRTIE

Se utilizează benzi de hîrtie de filtru lată de 19 cm şi lungi de 46,5 cm îmbibate cu soluţie tampon de fosfaţi cu pH 3,0 (60 g hidroxid de potasiu, 70 ml acid fosforic şi apă distilată pînă la 1 l) şi uscate la temperatura obişnuită. În patru puncte ale hîrtiei situate la o distanţă de 7,5 cm de margine, se aplică cu o micropipetă, cîte 0,2—0,5 γ din cele trei soluţii etalon ale antibioticelor cercetate şi din proba de analizat, astfel încît diametrul petei să nu depăşească 1 cm. Developarea cromatografiei se face cu acetat de etil saturat cu apă într-un vas de sticlă înalt de 60 cm şi cu diametrul de 30 cm. Separarea totală a antibioticelor se realizează la 23° după 20 ore. Antibioticele izolate se situează pe hîrtie în modul următor: mai aproape de punctul de plecare se găseşte tetraciclina, urmată de teramicină, după care vine aureomicina.

Metoda propusă se poate utiliza pentru analiza preparatelor de antibiotice purificate şi a mediilor de cultură, cum şi pentru identificarea streptomiceţilor — producători ai acestor antibiotice.

02—3—002

DETERMINAREA VOLUMETRICĂ A ACIZILOR ORGANICI CU AJUTORUL SULFATULUI DE CERIU TETRAVALENT

Sulfatul de ceriu distruge complet în soluţie puternic acidulată cu acid sulfuric, o serie întreagă de acizi organici, prin formarea bioxidului de carbon. Pe baza acestui fapt se poate determina volumetric acidul formic, glicolic, malic, malonic, tartric şi în cazul cînd soluţia conţine cel puţin 50% volume acid sulfuric, acidul maleic, fumaric, benzoic, salicilic şi ftalic. Analiza se execută în modul următor: se adaugă la 15 ml soluţie 0,1 *n* sulfat de ceriu, 30 ml acid sulfuric concentrat şi după răcire acidul formic de analizat. Se încălzeşte sub reflux pe baie de apă timp de o oră, se diluează la 200 ml şi se retitrează cu o soluţie de alaun feroamoniacal, folosind drept indicator acid fenilantranilic. La determinarea acidului tartric, malonic, malic şi glicolic se adaugă la soluţia acestor acizi o soluţie de sulfat de ceriu în acid sulfuric diluat şi se încălzeşte sub reflux la fierbere timp de 10—15 minute. Apoi se adaugă un volum dublu de acid sulfuric concentrat, se încălzeşte din nou la fierbere 45—50 minute, sub reflux şi se retitrează ca la acidul formic.

Acidul acetic şi succinic nu pot fi determinaţi în aceste condiţii.

02—3—003

PRACTICA TITRĂRII COMPUŞILOR ORGANICI IN MEDIU NEAPOS

Analiza acizilor şi bazelor organice este, de multe ori, îngreunată prin faptul că acestea sînt insolubile sau greu solubile în apă. Pentru a putea executa analize volumetrice ale acestor compuşi, determinările se fac în mediu neapos, în soluţie organică. Drept solvenţi se întrebuinţează acid acetic glacial, dioxan, benzen, cloroform, piridină, acetonitril etc, iar soluţiile de titrare folosite sînt acid percloric în acid acetic glacial, acid *p*-toluen-sulfonic în cloroform şi metoxid de sodiu benzenic. Reactivitatea compuşilor organici se schimbă în soluţii neapoase. Astfel, bazele organice care au în apă o constantă de disociere mică, se comportă în acid acetic sau acid formic, ca baze tari. Compuşii organici, care conţin hidroxil fenolic sau enolic, pot fi titraţi, drept acizi în soluţie piridinică, cu ajutorul metoxidului de sodiu.

Prin alegerea justă a solventului şi a reactivului, grupele funcţionale, ca de exemplu grupe amino-, imino-, hidroxil-carboxil-etc, pot fi direct titrate. Reacţiile sînt selective şi astfel se pot determina concomitent grupele aminice primare, secundare şi terţiare, sau grupa fenolică pe lîngă grupa carboxilică.

Titrările executate în mediu neapos sînt tot atît de exacte ca cele făcute cu soluţiile apoase.

Soluţia de titrare acidă cea mai mult întrebuinţată este acidul percloric dizolvat în acid acetic glacial, sau într-un amestec din acid acetic glacial şi monoclorbenzen, respectiv în dioxan. Conţinutul în apă al acidului acetic nu trebuie să fie mai mare de 0,5%. În caz contrar virarea nu este destul de clară în cazul bazelor prea slabe. De asemenea, dacă se titrează amine primare şi secundare, conţinutul anhidridei acetice în acidul acetic nu trebuie să depăşească 0,5%, pentru evitarea formării compuşilor acetilaţi ai aminelor, care nu pot fi titraţi cu acid percloric. Folosirea acidului acetic ca solvent al acidului percloric faţă de dioxan este avantajoasă, deoarece în soluţia de acid acetic se mai pot titra baze slabe, cu o constantă de disociere de 10^{-13}, pe cînd în dioxan, titrările sînt exacte numai în cazul bazelor care au constante de disociere de cel puţin 10^{-10}.

La titrări se folosesc soluţii 0,01 ~ 0,1 *n* acid percloric. Titrul soluţiei se determină faţă de difenil-guanidină, sau biftalat de potasiu. Drept indicatori se întrebuinţează, cristalviolet, metilviolet, roşu neutral, roşu crezol, tropeolină, α-naftolbenzeină, benzoilamină, timolbenzeină, trifenilmetanol, dibenzilacetonă, eosină, verde malahit etc. dizolvaţi în diverşi solvenţi organici, după cum este cazul.

Un dezavantaj al folosirii acidului percloric în acid acetic este faptul că, coeficientul de dilatare al acestei soluţii este de cîteva ori mai mare decît cel al apei şi astfel rezultatul titrării depinde de oscilaţii de temperatură. Pentru evitarea greşelilor, temperatura se controlează cu un termometru

fixat pe lîngă biuretă şi se aplică o corecţie de 0,0011 ml pe fiecare ml soluţie, la diferenţa de 1°C.

In general, la titrările în soluţii neapoase, succesul depinde, într-o măsură foarte mare, de solventul ales şi aici domină încă empirismul. Rezultatul depinde şi de constanta dielectrică a solventului.

Pe baza datelor din literatură, următorii compuşi pot fi titraţi în acid acetic glacial: dimetilamină, trimetilamină, *n*-butilamine, trietanolamină, metil-, etil-, dietil- şi di-*n*-propilanilină, *o*- *m*-şi *p*-clor (brom)-anilină, *o*-*m*- şi *p*-anisidină, guanidină, difenilguanidină, trifenilguanidină, α-naftilamină, piridină, α-picolină, piperidină, chinolină, izochinolină, alcaloizi etc.

La analizele industriale ale produselor intermediare, de multe ori se iveşte necesitatea de a determina aminele primare, pe lîngă aminele secundare şi terţiare. Principiul unei astfel de determinări a amestecului de baze este următorul: într-o parte alicotă a amestecului se acetilează aminele primare şi secundare cu ajutorul anhidridei acetice şi se titrează apoi amina terţiară (care nu formează un derivat acetil). Intr-o altă parte a mostrei, aminele primare se transformă în baze Schiff cu ajutorul aldehidei salicilice şi se titrează suma aminelor secundare şi terţiare. In sfîrşit, dintr-o a treia probă, se determină prin titrare suma aminelor primare, secundare şi terţiare. Pe baza rezultatelor obţinute se poate calcula separat cantitatea fiecărui component.

O serie de medicamente bazice pot fi determinate prin titrare într-un mediu de acid acetic glacial — clorbenzen, ca de exemplu: acid nicotinic, acid picolinic, acid fenilchinolin carbonic, amida acidului nicotinic, hidrazida acidului izonicotinic, teobromina etc. Teobromina poate fi titrată şi ca acid în soluţie de dimetilformamidă cu metoxid de sodiu. Intr-o soluţie de nitrometan, care conţine 5-20% anhidridă acetică se pot executa, foarte exact, titrările următoarelor substanţe: cofeină, teofilină, teobromină, piridină, 1-metil 2-piridonă, amida acidului nicotinic, benztiazol, chinoxalină şi nitrochinolină. Drept indicatori se folosesc la aceste titrări roşu neutral sau trifenil metanol. Anhidrida acetică întrebuinţată nu trebuie să conţină ioni Cl^- deoarece aceştia se titrează în condiţiile reacţiei ca nişte substanţe bazice. Nu pot fi determinaţi prin titrare, în mediu nitrometan — anhidrida acetică, benztiazol, fenazină, pirol, 3-metoxipirazol şi pirimidină.

Prin diverse modificări ale procedeului se pot determina, de asemenea, prin titrare cu acid percloric în soluţii neapoase, aminoacizi, polipeptide, substanţe bazice din lubrifianţi, amidele acizilor organici, alcaloizii, baze cvaternare, sărurile acizilor organici, substanţe antibiotice, antihistamine şi multe altele.

Compusul cel mai mult utilizat pentru titrările substanţelor acide în soluţiile neapoase, este metoxidul de sodiu, dizolvat în benzen. Pe lîngă acesta se mai întrebuinţează metoxid de litiu sau de potasiu în benzen-metanol, trifenilmetil sodiu dizolvat în benzol-eter etilic etc. Prepararea soluţiei de metoxid de sodiu este însă cea mai simplă. Factorul soluţiei se determină prin titrare cu acid benzoic chimic pur. Indicatorii cei mai utilizaţi sînt: albastru de timol şi azoviolet (*o*-, *p*-dihidroxiazo-*p*-nitrobenzen), iar solvenţii cei mai importanţi sînt acetona, acetonitril, benzen, benzen-metanol, clorbenzen, dimetilformamidă, piridină, butilamină, etilendiamină etc.

Cu soluţiile benzen-metanolice de metoxid de sodiu se pot determina următoarele tipuri de compuşi: acid benzoic, acid salicilic, acid acetil salicilic, acid ftalic, acid *p*-aminosalicilic, acid *p*-amino benzoic, acid nitrobenzoic, acid stearinic. Drept solvenţi se întrebuinţează: benzen, piridina sau dimetilformamida.

Clorurile şi anhidridele acizilor organici pot fi, de asemenea, determinate cu ajutorul unei astfel de titrări, folosind drept solvenţi benzen metanol, piridină, butilamină şi acetonitril.

Acizii slabi pot fi determinaţi concomitent pe lîngă acizii tari, precum şi acidul acetic pe lîngă anhidrida acetică.

Grupe hidroxilice enolice, ca de exemplu malonat de sodiu, cianacetamidă, nitrilul acidului malonic, dibenzoilmetan, derivaţi barbiturici, dioxo-difenil-butilpirazolidina etc se titrează în mod similar.

Titrarea cu metoxid de sodiu poate să dea rezultate favorabile şi în cazul unor compuşi iminici, ca de exemplu: ftalimidă, succinimidă, acid tiobarbituric, difeniltiocarbamidă, ditioxamidă, teofilină etc

Fenolii, care conţin în poziţie para sau orto grupe —CHO, —COR, —COOR, $-CONH_2$, $-NO_2$, precum şi halogeni în poziţie orto, ca de exemplu: *o*-oxiacetofenonă, *o*-oxipropiofenonă, *p*-oxibenzaldehidă, salicilat de metil, salicilamidă vanilină, triclorfenol etc, pot fi determinaţi în soluţie de dimetilformamidă în prezenţă de azoviolet, care serveşte drept indicator. Fenolii şi nafto'ii nesubstituiţi sînt acizi foarte slabi şi trebuie să fie titraţi pe cale potenţiometrică, în soluţie butilaminică, sau în soluţie de etilendiamină anhidră, folosind drept indicator *o*-nitranilină, cu ajutorul metoxidului de potasiu.

Nu numai acizii, dar şi sărurile acestor acizi pot fi determinate prin titrare cu metoxid de sodiu, ca de exemplu: citrat de cofeină, sulfat de chinină, clorhidrat de *p*-bromfenilhidrazină, clorhidrat de metilamină, picrat de piridină, tartrat de ergotamină etc.

Compuşii sulfamidici avînd proprietăţi amfotere pot fi determinaţi din acest motiv, fie cu ajutorul metoxidului de sodiu, fie prin titrare cu acid percloric dizolvat în acid acetic glacial.

Pentru determinările microanalitice se poate întrebuinţa cu succes, o soluţie a acidului *p*-toluensulfonic în cloroform, avînd avantajul că în acest mediu nepolar, virarea indicatorului este foarte exactă şi că sărurile acidului *p*-toluen sulfonic sînt nedisociate.

Pentru determinările microanalitice ale alcaloizilor se întrebuinţează soluţii 0,001 ~ 0,005 *n*. In cazul cînd alcaloidul respectiv este insolubil în cloroform, se utilizează un amestec din fenol chimic pur şi tetraclorură de carbon.

Următoarele substanţe bazice au fost determinate cu succes cu ajutorul soluţiilor de 0,005 acid *p* toluen sulfonic în cloroform: atropină, scopolamină, stricnină, chelidonină, codeină, jervină, diverşi compuşi ergotoxici, 4,4-difenil-6-dimetilamincheptan-3-on, heptilamină, *n*-metilpirolină, *n*-metilpirolidină, 1,4-diaminobutan, papaverină, putrescină, beladonină, apo-atropină, tomatină şi tomatidină.

In concluzie, se poate afirma că metodele de determinare volumetrice executate în mediu neapo-, sînt foarte adecvate la analiza compuşilor, care au constante de disociere foarte reduse în soluţii apoase.

02—3—004

O METODĂ VOLUMETRICĂ DIRECTĂ PENTRU DETERMINAREA IONILOR FOSFAŢI

La soluţia de analizat se adaugă 35—50% volum alcool, 10 picături de soluţie negru eriocrom T (0,05 g în 20 ml alcool) şi 1—2 ml soluţie tampon (50 g clorură de amoniu, 400 ml soluţie concentrată de amoniac), pentru ajustarea *p*H-ului soluţiei la 100 ml. Soluţia de culoare albastră se titrează cu o soluţie de sulfat de magneziu 0,1 sau 0,01 *n* pînă la coloraţie purpurie. Titrarea trebuie să fie executată încet, lăsîndu-se timpul necesar de sedimentare a precipitatului alb. care ar slăbi intensitatea coloraţiei indicatorului.

La fel poate fi titrată o soluţie de magneziu cu o soluţie de fosfat.

02—3—005

O METODĂ SENSIBILĂ PENTRU DETERMINAREA CANTITĂŢILOR MICI DE APĂ OXIGENATĂ

La această metodă se foloseşte reactia ionului feros cu H_2O_2 şi se determină fotometric ionul feros format după adăugarea ionului de tiocianură. Pentru analiză se prepară sub barbotare de azot, o soluţie 0,01 *n* de sare Mohr în acid sulfuric 3 *n* liber de oxigen. Soluţia păstrată sub o atmosferă de azot rămîne utilizabilă timp de cîteva zile. Pentru analiză se amestecă 0,5 ml din substanţa de analizat cu o picătură dintr-o soluţie de ion feros, se agită şi se adaugă 0,25 ml soluţie de rodanură de potasiu 10 molară. Apare imediat o coloraţie roşie pentru care este valabilă legea lui Beer în limita concentraţiilor de 0,02—60 μ g H_2O_2/l. Extincţia se măsoară la 508,6 mμ folosind filtrul Wratten 61.

Această metodă este de 20 ori mai sensibilă decît cea care folosește ca reactiv acid titansulfuric, însă este mai puțin specifică și mai sensibilă față de impurități.

02—3—006

SEPARAREA CROMATOGRAFICĂ A DIZAHARIDELOR ÎN COLOANE ÎNCĂLZITE

La cercetarea polizaharidelor se pune de multe ori problema separării dizaharidelor, rezultate la hidroliza acestora. Pentru înlesnirea separării dizaharidelor din amestecuri, s-a încercat folosirea coloanelor cromatografice încălzite. Încercările au arătat că odată cu creșterea temperaturii crește paralel și efectul de separare, obținîndu-se compuși individuali mai puri.

02—3—007

DETERMINAREA CANTITATIVĂ A AMINOACIZILOR PRIN FORMAREA SĂRURUILOR COMPLEXE METALICE

Aminoacizii pot fi identificați și determinați cantitativ, prin cromatografie pe hîrtie cu ajutorul reacției cu ninhidrină. Coloranția formată cu ninhidrina este destul de nestabilă. După un nou procedeu reactivului de ninhidrină i se adaugă în prealabil clorură de cadmiu. Prin acest adaos se formează o sare complexă a cadmiului, compusul colorat al ninhidrinei, cu amino-acizi. La o concentrație adecvată a clorurii de cadmiu, formarea compusului colorat nu este aproape de loc împiedicată. Ca reactiv se întrebuințează următoarea soluție: 75 mg clorură de cadmiu, 6 ml apă, 0,3 ml acid acetic glacial, 100 ml acetonă și 2 g ninhidrină. Deoarece această soluție se colorează după un timp îndelungat în roz, se recomandă folosirea soluțiilor proaspăt preparate.

La determinarea cromatografică a aminoacizilor, cromatogramele se trag prin această soluție și apoi se usucă la temperatura camerei. Formarea complexului colorat începe după un interval de cîteva minute și este terminată cel mult în 24 de ore. Compusul colorat poate fi extras apoi cu metanol și determinat colorimetric, sau determinat direct, după ce cromatograma a fost făcută transparentă, după o metodă specială cunoscută din literatură.

02—3—008

Macromolecule

IDENTIFICAREA RAPIDĂ A GLICOLILOR IN RĂȘINI ALCHIDICE

Se încălzesc 20—50 g din rășina de analizat cu 25 ml benzen și 300 ml hidroxid de potasiu alcoolic 0,5 *n* sub reflux pe o baie de apă timp de $1\,^1/_2$ oră. Se filtrează de ftalatul dipotasic, se evaporă pe baie de apă și se dizolvă reziduul în 100—200 ml apă. Soluția răcită și acidulată cu acid sulfuric 6 *n* (față de turnesol) se extrage de trei ori cu cîte 100 ml de eter etilic, iar soluția eterică se extrage de patru ori cu cîte 25 ml apă. Apele de extracție se adaugă la soluția apoasă inițială și se evaporă pe baie de apă pînă la 150 ml. Apoi soluția se introduce într un balon prevăzut cu un refrigerent descendent, se adaugă 50 ml xilen și se încălzește la fierbere, pînă se distilă circa 100 ml din faza apoasă. Reziduul din balon se concentrează pînă la un volum de 5—10 ml. Se adaugă 1 ml din acest concentrat la un amestec preparat din 4—5 ml acid periodic 0,4 *n* și 3—4 picături acid azotic concentrat și se agită energic. Prezența glicolilor cu grupe hidroxilice vicinale poate fi identificată prin apariția unui precipitat alb ($Ag\,JO_3$) la adăugarea unei cantități de 2—3 ml soluție de nitrat de argint 0,1 *n* la soluție.

02—4—001

PELICULE DE ACOPERIRE DIN RĂȘINI EPOXI

Rășinile epoxidice modificate cu acizi grași de uleiuri sicative, de exemplu acid gras de in, acid gras de ricin dehidrogenat, dau rășini care se usucă la aer și care se pot utiliza pentru lacuri industriale și decorative. In cazul cînd rășinile sînt modificate cu acizi grași nesicativi sau semisicativi, se obțin esteri, care în combinație cu rășini de melamină sau de uree- formaldehidă, se utilizează drept emailuri pentru uscare la cald. Rășinile nemodificate se utilizează pentru lacuri de uscare la cald, sub formă de soluții cu adaos de rășini. Rășinile de uree- formaldehidă și cîteva rășini fenolformaldehidice se utilizează pentru întărirea rășinilor „epikote" (un tip de rășini epoxidice).

Rășinile epoxidice se utilizează pentru obținerea unor pelicule de acoperire pe aluminiu și pe alte metale ușoare și aliaje și nu necesită o purificare prealabilă complicată, chimică și mecanică a suprafeței. Ele pot fi, de asemenea, utilizate cu succes pentru acoperirea oțelului, cuprului, zincului și a altor metale. De asemenea, pot servi pentru acoperirea lemnului, a betonului, a maselor plastice etc. Peliculele de rășini epoxidice posedă o adeziune deosebit de mare la suprafață și o rezistență mare la abraziune. Ele sînt dure și în același timp elastice și sînt incomparabil mai bune decît oricare altă peliculă de acoperire în ceea ce privește rezistența la acțiuni chimice, în special la alcali, săpunuri și detergenți.

02—4—002

EMULSII DE ACETAT DE POLIVINIL

O compoziție, formînd o peliculă cu proprietăți de încleiere și rezistentă la apă, se obține dintr-o emulsie apoasă de acetat de polivinil de 50—60%, plastifiată cu un glicol monomer nesubstituit, conținînd 4—8 atomi de carbon, în proporție de 4—50% din greutatea acetatului de polivinil. Drept plastifiant se utilizează hexametilenglicolul în proporție de 7—15%.

02—4—003

CAPRAT DE CELULOZĂ DIN PASTĂ CHIMICĂ DEGRADATĂ

Cercetările au arătat că, capratul de celuloză este foarte adecvat ca ciment optic, în special pentru instrumentele optice folosite în aviație. Capratul de celuloză se fabrică din pastă chimică degradată, în modul următor: pasta se tratează cu acid monocloracetic și apoi se esterifică cu anhidrida acidului capric și cu acid capric, în prezența acidului percloric. Se obține după 24—30 ore de reacție, o soluție omogenă de caprat de celuloză, care după o filtrare prealabilă se precipită cu metanol și se purifică prin spălare cu metanol. Capratul de celuloză se filtrează și se usucă. Anhidrida acidului capric se obține prin deshidratarea acidului capric cu anhidrida acetică și eliminarea excesului de anhidridă acetică printr-o distilare azeotropică.

02—4—004

NOUTĂȚI DIN TEHNICA TRATĂRII FIBRELOR DE BUMBAC

In vederea înnobilării și a extinderii posibilităților de utilizare a bumbacului au fost elaborate recent o serie întreagă de metode chimice, care au dat rezultate bune. Cele mai importante dintre acestea sînt acetilarea, aminarea, carboximetilarea, cianoetilarea și oxidarea fibrelor. Metodele de tratare a suprafeței bumbacului pot fi combinate între ele.

Prin tratarea țesăturii de bumbac cu o soluție concentrată de hidroxid de sodiu se poate obține un material foarte adecvat pentru tifon, avînd o elasticitate și aderență foarte mare.

Printr-o dispersie de cromat de plumb într-o emulsie de rășină se poate depune o peliculă pe suprafața bumbacului care conferă țesăturii o protecție permanentă contra razelor solare împreună cu o stabilitate foarte mărită.

O țesătură de bumbac foarte rezistentă la căldură se poate obține prin esterificarea parțială a fibrei de bumbac

cu anhidridă acetică în mediu de acid acetic glacial, în prezența unui catalizator acid. In condițiile care cauzează putrezirea bumbacului netratat, bumbacul acetilat își păstrează timp de un an 80-100% a rezistenței mecanice inițiale, pe cînd probele netratate pierd 70% din rezistență în 8—10 săptămîni.

O fibră și mai rezistentă se obține prin cianoetilarea bumbacului. Aecasta se obține prin acțiunea nitrilului acrilic pe fibra celulozică. Pe lîngă o rezistență mecanică, biologică și termică, bumbacul cianetilat poate fi ușor vopsit.

Prin tratarea fibrei celulozice cu clorură de tetrakismetilfosfoniu și cu melamină, și condensarea termică a acestor compuși pe fibre, rezultă un bumbac ignifug și rezistent la putrezire.

Proprietăți similare pot fi obținute prin tratarea cu bromalchil-alilfosfați și polimerizarea acestor monomeri pe fibre.

Bumbacul tratat cu acid 2-aminoetilsulfonc în prezența unei soluții de hidroxid de sodiu conține 0 7% azot și epuizează repede soluțiile de coloranți organici la vopsire. Fibra vopsită este mai rezistentă la lumină și la spălat.

La acțiunea acidului monocloracetic asupra bumbacului, în prezența alcalilor tari se obține carboximetilceluloză, care în funcție de gradul de carboximetilare este insolubilă sau solubilă în apă. Produsele insolubile au o mai mare afinitate pentru apretele de neșifonabilizare.

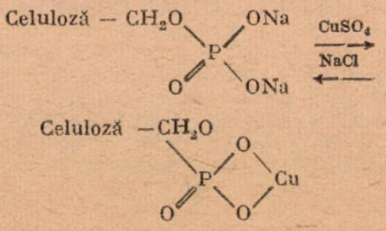
02—4—005

EMULGATOR NEIONOGEN UTILIZAT IN INDUSTRIA FARMACEUTICĂ Se examinează emulgatorii din polietilenglicol cu formula generală : $HOCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OH$, unde n este numărul de la 4—185, iar greutatea moleculară pînă la 8 500 și peste. Incepînd de la o greutate moleculară de 1 000, acești emulgatori sînt substanțe ceroase, solide, solubile în apă. Studiul lor farmacologic a arătat că ei nu au o acțiune iritantă asupra pielei și permit un contact strîns între piele și medicament. Bazele în care intră acești emulgatori solizi și ceroși sînt buni suporți pentru sulf, fenol, rezorcină și o serie de alte substanțe, dar sînt puțin compatibile cu sulfopreparatele, chrizorobina și alte cîteva preparate. Emulgatorii ceroși pe bază de polietilenglicol sînt slab absorbiți și repede separați din rinichi (circa 96%) în 12 ore. Toxicitatea lor scade odată cu mărirea greutății moleculare.

O altă grupă de emulgatori neionogeni este formată din derivații sorbitei cu acizii grași, lanolina, ceara de albine și esteri polietilenglicolici, cum și polioxietilenici.

02—4—006

SCHIMB DE IONI IN PROCEDEUL CONTINUU S-a pus la punct un procedeu continuu pentru schimbul ionilor cu ajutorul bumbacului fosfonat. Acesta are o capacitate de schimb identică cu cea a schimbătorilor de ioni obișnuiți și se poate întrebuința în soluții neutre sau slab alcaline. S a examinat posibilitatea absorbirii sulfatului de cupru dintr-o soluție, conform schemei :



și s-a constatat că echilibrul în sistemul Cu^{2+}/Na^{+} facilitează absorbția ionilor de Cu^{2+}.

S-a instalat o stație experimentală pentru schimb continuu, care lucrează cu o bandă fără sfîrșit din bumbac fosfonat, care trece prin soluția de concentrat și apoi printr-o soluție de clorură de sodiu pentru regenerare.

02—4—007

Medicamente

CARBOMICINA (Magnamicina) Carbomicina este produsă de *Streptomices halstedyi*, cultivat pe medii nutritive corespunzătoare. Pînă în prezent nu a fost stabilită formula sa de structură. Antibioticul este foarte activ față de unele bacterii grampozitive. El este indicat contra infecțiilor produse de stafilococi, streptococi, hemolitici și pneumococi, fiind eficace în pneumonii, infecțiile traectului urinar, în abcese și tonzilite provocate de microbii sus menționați.

Carbomicina ca bază liberă are o solubilitate mică în apă, dar se asimilează ușor fiind administrată per os. Concentrația sa în sînge în acest caz, este ceva mai mică decît în cazul administrării intramusculare a sării acide, hidrosolubile a antibioticului. Antibioticul pătrunde în toate organele și țesuturile, iar circa 10% se elimină sub formă activă prin urină. Fiind administrat intravenos, antibioticul dispare curînd din sînge.

In experiențele făcute pe animale s a stabilit că acest antibiotic prezintă o toxicitate foarte redusă. Aplicat în clinică, de asemenea, a prezentat o acțiune secundară neînsemnată. S-a dovedit că acest antibiotic nu este toxic față de sînge, ficat și rinichi. Principalele reacții secundare sînt grețuri și vomismente ; foarte rar provoacă diaree.

Carbomicina se administrează per os ; pînă în prezent nu s-au stabilit dozele optime. La adulți se administrează de obicei cîte 2 g de antibiotic pe zi în patru reprize la fiecare 6 ore. Dacă această doză nu este suficientă ea poate fi dublată. La copii se administrează 50 sau 100 mg/kilocorp pe zi, de patru ori cu intervale de cîte șase ore.

02—5—001

ANIZOMICINA Acest nou antibiotic a fost propus în tratamentul bolilor provocate de ciuperci și protozoare. Ca producător de anizomicină se utilizează o nouă sușă de *Streptomyces griseolus* — ATCC-11 796, care se cultivă prin fermentație în profunzime cu aerare la 24...30°C timp de 24—96 ore. Din mediul de cultură anizomicina se extrage cu un solvent organic nemiscibil cu apă la *p*H 6,0—10. Purificarea substanței se face prin acidularea extractului și recristalizarea produsului izolat.

Anizomicina se obține sub formă de cristale aciculare albe, lungi, și se prezintă ca o bază organică cu punct de topire 140...141°C. Formula sa empirică este $C_{14}H_{19}NO_4$. Ea se dizolvă în acizi diluați, apă, și în special în alcoolii metilic și etilic, acetonă dioxan și cloroform ; nu se dizolvă în hexan, ciclohexan, tetraclorură de carbon și eter. Antibioticul este stabil la temperatura obișnuită, atît în stare uscată, cît și în soluție.

02—5—002

SUBSTANȚA ANTICANCEROASĂ SARCOMICINA FORMATĂ DE UN STREPTOMICET Antibioticul sarcomicina cu proprietăți anticanceroase este produs de *Streptomycetul* W.115—C, înrudit prin proprietățile sale cu *Actynomices erythrochromogenes* Krainsky 1914. In acest scop, producătorul de antibiotic se cultivă 36—48 ore în baloane de cîte 500 ml pe un mediu (100 ml) care conține 15—30 g/l glicerină, 10 g/l peptonă, 5 g extract de carne și 5g/l clorură de sodiu la *p*H 7. și o temperatură de 27 ± 2° ; randamentul este de 1,2—2.7 mg/ml. Extracția sarcomicinei se face prin adsorbție pe cărbune activ la *p*H 2,0 și eluare cu butanol, acetonă sau alcool, la *p*H 2,0 sau cu acetonă 80%, sau etanol sau metanol 80% la *p*H 7,0. Extracția sarcomicinei este posibilă și cu acetat de etil cu evaporarea ulterioară a extractului la 40.. 50°C pînă se obține o substanță siropoasă de culoare brună închis, conținînd 120 γ sarcomicină în 150 ml substanță. Randament 60%.

175 ml din substanța siropoasă obținută, conținînd 156 γ de sarcomicină au fost dizolvate în 670 ml apă; soluția obținută s-a neutralizat cu bicarbonat de sodiu soluție saturată, și după aceea s-a adăugat o soluție saturată de alaun pînă la terminarea depunerii precipitatului care a fost izolat prin filtrare. 1800 ml de filtrat s-au extras de trei ori cu acetat de etil la *p*H 2.0; extractul s-a evaporat pînă la obținerea unei substanțe siropoase (35 ml) de culoare roșie deschisă conținînd 105 γ de antibiotic.

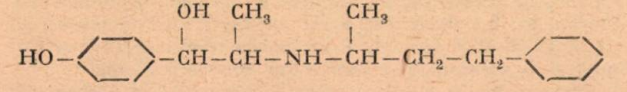
Sarcomicina este un acid liber solubil în apă, metanol, etanol, butanol și acetat de etil și se dizolvă slab în eter de petrol.

Sarcomicina are o acțiune antibacteriană slabă. Administrată subcutan sarcomicina este mai toxică decît în cazul administrării intravenoase, cea mai mică toxicitate se obține prin administrarea ei per os.

In experiențele făcute pe animale de laborator, contaminate cu sarcoma lui Ehrlich, s-a stabilit proprietatea sarcomicinei administrată intraabdominal, intravenos și per os de a inhiba creșterea tumorii.

02—5—003

UN NOU MEDICAMENT CONTRA SCLEROZEI ARTERIALE Noul medicament, fenil-1-butil-norsuprifen:



S-a afirmat că acest medicament este superior altor agenți vasodilatorii, deoarece mărește circulația sîngelui în inimă și viteza de dilatare a vaselor sangvine. De asemenea, mușchii sînt mai mult alimentați cu sînge decît pielea. De aceea țesuturile sînt mai bine aprovizionate cu oxigen, metabolismul celular crește și simptomele bolii sînt ușurate.

DERIVAȚI FLUORURAȚI AI CORTIZONEI S-au sintetizat recent trei noi derivați ai cortizonei care conțin fluor și anume: 9-α-fluorhidrocortizonă, acetat de 9-α-fluorhidrocortizonă și acetat de 1-dehidro-9-α-fluorhidrocortizonă. Primul este de zece ori mai activ decît cortizona și poate fi folosit — cu mare precauție din cauza efectelor secundare mari — la tratamentul bolii lui Addison și la reumatism. Acetatul de 9-α fluorhidrocortizonă nu poate fi aplicat decît local la anumite afecțiuni dermatologice. Efectul 1-dehidro-9-α-fluorhidrocortizonei este de 25 ori mai mare decît al acetatului de hidrocortizonă. Toți trei compușii sînt încă în stadiul de experimentare.

02—5—004

UN NOU ANESTEZIC PE BAZĂ DE COMPUȘI STEROIZI Un nou anestezic pe bază de compuși steroizi a fost sintetizat recent. Sinteza are mai multe faze și se folosește drept materie primă orice compus steroidic obișnuit ca de exemplu acizi biliari sau steroide vegetale. Din punct de vedere chimic, noul compus este sodiu succinat de 21-hidroxipregnan-3.20-dion. El poate fi folosit ca anestezic bazal neavînd un efect prea puternic. Una dintre metodele de preparare constă în reducerea dezoxicorticosteronei cu paladiu metalic, tratarea produsului hidrogenat cu anhidridă succinică și formarea sării de sodiu.

02—5—005

O SINTEZĂ INDUSTRIALĂ A ACIDULUI TIOCAPRILIC Acidul ditiocaprilic funcționează drept coenzimă la oxidarea biologică a acidului piruvic la metabolismul hidraților de carbon. In terapie este administrat la boli de ficat cronice, în special la coma hepatică, la hepatopatia cronică și la colangită. Din cauza consumului crescînd s-a elaborat o nouă sinteză pentru prepararea acestui medicament pe cale industrială. Procedeul are trei faze. Prima fază, constă în condensarea etilenei cu 5-clorofosmil valerat în prezența clorurii de aluminiu și apoi dehidrohalogenarea produsului intermediar cu acetat de sodiu anhidru. Rezultă metil-6-oxo-7 caprilat. In a doua fază, grupa carbonilică din acest compus se reduce și se transformă direct în grupa tiolică prin hidrogenare la presiunea înaltă în prezența hidrogenului sulfurat și a polisulfurii de cobalt. Concomitent, se adiționează hidrogen sulfurat la legătura dublă și se formează metil-6,8 ditiocaprilat. Ultima fază, constă în hidroliza metil-6 7-caprilatului și oxidarea sării acide în produsul final ciclic, acid ditiocaprilic (adică acid 6,8-ditiocaprilic). Pentru oxidare se întrebuințează oxigen gazos, în prezența ionilor de fier care servesc drept catalizator. Este de remarcat că acidul 8-metiltiocaprilic este un antagonist biologic al acidului ditiocaprilic cu care seamănă mult din punct de vedere chimic.

02—5—005

Probleme diverse

ETANȘAREA PIESELOR DE METALE TURNATE CU AJUTORUL RĂȘINILOR SINTETICE TERMORIGIDE Piesele poroase turnate pot fi etanșate prin frecarea unei rășini sintetice termorigide sub formă de pastă sau praf, amestecate cu umplutură metalică. Piesa trebuie să fie curățită și preîncălzită în prealabil la 240°C. După aplicarea rășinii, piesa se introduce din nou în cuptor și se încălzește timp de 30 minute din nou la 240°C. In acest timp rășina devine infuzibilă.

02—6—001

UN NOU PRODUS PENTRU STINGEREA INCENDIILOR Un amestec azeotrop de metani clorurați a fost încercat cu rezultate bune la stingerea incendiilor în locul tetraclorurii de carbon. Avantajul acestui amestec este că în cursul operației de stingere nu se degajă nici fosgen, nici oxid de carbon ca la tetraclorură de carbon, ci se formează bioxid de carbon care mărește efectul de stingere. Noul amestec are punctul de fierbere la —24°C și frigul care se dezvoltă la evaporare are și el un efect puternic la combaterea incendiului. Incercările au arătat că și chiar începuturi de incendii puternice pot fi stinse cu ajutorul noului produs.

02—6—002

COMBATEREA INCENDIILOR SUBSTANȚELOR COMBUSTIBILE In Germania se utilizează ca agent pentru stingerea incendiilor un amestec format din 82% clorbrommetan, 9% bromură de metil și 9% clorură de metil (compoziție CB). In anumite cazuri speciale, de exemplu pentru aviație, se adaugă la această compoziție 35% CO_2 (compoziție CL).

In urma elaborării unor agenți de stingere mai eficaci și mai puțini corosivi, s-a obținut o serie de noi derivați halogenați ai metanului și a omologilor săi, care au căpătat denumirea comercială „Halon". S-a stabilit că toxicitatea acestor produse, rezistența lor chimică, cum și eficacitatea lor descrește la trecerea de la derivați iodați la bromo, clor și fluoro derivați. Se consideră că cei mai eficaci sînt derivații bromurați și în special amestecul de monobrommetan cu diclordifluormetan și tribromfluormetan.

02—6—003

SINERGIST PENTRU DDT Puterea insecticidă a DDT-ului poate fi mult mărită printr-un adaos de 0,1—1% diclordifeniletenil carbinol la un insecticid care conține 1% DDT. Acest amestec sinergist este în special eficace la muște rezistente la DDT.

02—6—004

ASIMILAREA CIANURILOR PRIN MICROORGANISME Pînă în prezent nu a fost cunoscută cauza dispariţiei cianurilor la filtrarea apelor reziduale prin percolatoare. Cercetările recente au arătat că acest fapt este cauzat de microorganisme probabil din specia actinomicetelor, care au fost izolate din apele reziduale. Drept mediu de cultură, s-a întrebuinţat gel de silice cu un singur adaos de cianură de potasiu. Concentraţia optimă de cianură de potasiu este de 4 mg % cu toate că şi concentraţii de patru ori mai mari pot fi, de asemenea, suportate. Spre deosebire de bacteriile de acid lactic, aceste microorganisme nu numai că nu sînt sensibile la compuşii cianici, dar ele sînt capabile de a-i asimila, folosindu-le ca singură sursă de carbon şi de azot pentru metabolismul lor. Cu toate că creşterea lor este destul de lentă ele consumă cantităţi apreciabile de cianuri şi pot asimila pînă la 0,5 mg/zi/colonie cianură de potasiu.

02—6—005

FOLOSIREA STICLEI CA ÎNGRĂŞĂMÎNT In vederea preîntîmpinării epuizării solului în microelementele necesare în canităţi foarte mici în viaţa plantelor, s-a încercat fabricarea unor sticle care conţin aceste elemente. Sticla astfel preparată se foloseşte ca îngrăşămînt, deoarece microelementele conţinute se eliberează încet în sol. Astfel se pot doza în mod just aceste microelemente şi plantele vor obţine microelementele timp de cîţiva ani, după introducerea sticlei în sol.

02—6—006

CLOROFILA CA AGENT ANTICOROSIV Incercările au arătat că hîrtia impregnată cu circa 5% clorofila împiedică colorarea obiectelor confecţionate din cupru, argint, sau din aliajele acestor metale, într-o atmosferă care conţine hidrogen sulfurat. Materialul care serveşte ca ambalaj, ca de exemplu hîrtia, cartonul sau alte materiale celulozice pot fi impregnate cu soluţiile apoase sau uleioase de clorofil.

02—6—007

HIRTIE DIN FIBRE SINTETICE S-a reuşit prin încercări de laborator, prepararea hîrtiei din fibre sintetice. In acest scop au fost folosiţi nylonul, dacronul şi orlonul. Hîrtia obţinută din aceste fibre are proprietăţile avantajoase al fibrelor respective şi anume: rezistenţă faţă de agenţi chimici, microbi şi lumină, cum şi o absorbţie de apă foarte redusă. Desigur, că hîrtia obţinută din fibre sintetice este mult mai scumpă decît cea obişnuită, însă poate fi folosită acolo unde din cauza avantajelor evidente preţul ei este mai puţin important.

02—6—008

LAMPA DE CRIPTON Lampa de cripton serveşte ca izvor luminos pentru cercetări în ultravioletul cel mai îndepărtat.
Lampa este umplută cu neon, avînd o presiune de 20 mm col. Hg şi cripton, încît liniile de cripton în lumina vizibilă pot fi identificate cu un spectroscop de buzunar. La o intensitate a curentului de 3,5 Å şi la o tensiune de 104 V, lampa emite 0,6. 10^{16} cuante pe secundă, avînd lungimi de undă de rezonanţă 1235 şi 1155 Å. Drept geam se întrebuinţează cristale de fluorură de litiu de 1,5 mm grosime, prin care pătrunde circa 68 % a intensităţii luminoase. Lampa a fost folosită la cercetarea scindării fotochimice a moleculelor de hidrogen şi de azot.

02—6—009

O NOUĂ POMPĂ DE VID Mantaua de oţel a pompei este aşezată între polii unui magnet permanent puternic, iar în interior se găseşte un inel din wolfram metalic. După evacuarea prealabilă a aerului se introduce în manta şi în inel curent electric de înaltă tensiune. Acest curent cauzează o descărcare electrică, prin gazele rarefiate, prezente în pompă. Electronii eliberaţi, sînt atraşi de inelul de wolfram şi execută sub acţiunea cîmpului magnetic mişcări oscilatorii. Din cauza oscilaţiilor, ionii se ciocnesc cu moleculele de gaze care se ionizează şi se mişcă spre pereţii pompei. Moleculele de gaze ionizate sînt captate prin plăci de cărbune, aşezate în calea lor. Prin acest dispozitiv se poate realiza un vid de circa 1.10^{-9} Torr. Moleculele adsorbite pot fi eliminate din cărbune prin încălzirea pompei.

02—6—010

O NOUĂ METODĂ DE CROMATOGRAFIERE CONTINUĂ ÎN CONTRACURENT La această metodă se mişcă incontinuu o bandă de adsorbţie, fără sfîrşit, printr-o secţie de adsorbţie şi un rezervor de desorbţie. Banda de adsorbţie urcă oblic în secţia de adsorbţie şi este stropită în timpul ascensiunii cu amestecul de separat, pe cînd jos soluţia eliberată de componentul de adsorbit curge într-un jghiab. Excesul de lichid este eliminat prin presarea benzii între valţuri şi apoi banda trece în rezervorul de desorbţie, unde se eluează componentul dorit cu ajutorul unui solvent adecvat. După eliminarea solventului, prin presare între valţuri, banda se usucă între valţuri încălzite şi intră apoi din nou în secţia de adsorbire. Drept adsorbanţi pot fi folosiţi bauxita, gelul de silice, schimbătorii de ioni, cărbunele activat etc, care sînt, fie turnaţi în bandă, fie presaţi între două straturi pe suport (textile, hîrtie, fibre de sticlă).
Metoda poate fi folosită la fracţionarea produselor petrolifere, la separarea pămînturilor rare, la îmbogăţirea selectivă a izotopilor, la purificarea produselor farmaceutice, la demineralizarea apei, la fracţionarea acizilor graşi, la extracţia vitaminelor etc.

02—6—011

UN FURTUN DE INCENDIU SPECIAL PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ ŞI PETROLIERĂ In timpul folosirii furtunurilor obişnuite de incendiu în industriile chimice şi cele petroliere s-a constatat că acestea se degradează complet în urma acţiunii agresive pe care o au petrolul, derivatele sale, şi diferite produse chimice.
Pentru înlăturarea acestui inconvenient au fost puse în fabricaţie furtunuri de incendiu speciale, destinate pentru ramurile industriale sus menţionale.
Furtunul propriu zis este confecţionat din neopren şi protejat cu benzi din dacron, care la rîndul lor sînt impregnate cu neopren.
Acest tip de furtun suportă bine acţiunea ţiţeiului, ruginei şi rezistă la efectul agresiv al abrazivelor, acizilor, alcalilor şi agenţilor oxidanţi.
Folosirea acestui furtun realizează o economie importantă în ce priveşte uzura furtunuriior de incendii acest tip de furtun putînd fi folosit în medii agresive fără nici un inconvenient.

02—6—012

Rectificare: In Rev. de Chimie nr. 11/955, pag. 616, col. II, rîndul 4 de sus, în loc de: $\frac{a}{b} \ll 1$ se va citi: $\frac{b}{a} \ll 1$. La pag. 616, col II, rîndul 5 de jos, în loc de $l = f(t)^{\frac{1}{2}}$ se va citi: $l = f\left(t^{\frac{1}{2}}\right)$.

★

In Rev. de Chimie nr. 12/955, la pag. 654, col II, rîndul 15 de jos, în loc de „*pH*-ului", se va citi „*rH*-ului".

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE

Deşeurile de peşte de la fabricile de conserve constituie o materie primă importantă pentru fabricarea de răşini sintetice în Norvegia. Printr-o hidroliză parţială a acestor deşeuri, proteinele rezultate sînt condensate cu formaldehidă cu formarea unei răşini termoplastice. Din 5 tone deşeuri de peşte se obţine circa o tonă pulbere de presare.

* * *

Procedeul nitrocarbonic de fabricarea îngrăşămintelor complexe cu eliminarea consumului de acid sulfuric la atacul apatitei, ia o extindere din ce în ce mai mare. Acest procedeu care a fost pentru prima dată folosit în 1953, într-o instalaţie cu o capacitate zilnică de 600 t îngrăşăminte complexe, s-a extins de atunci în alte două uzini, iar în cursul acestui an se construieşte în Finlanda o uzină care va intra în funcţiune în primul trimestru al anului 1957, cu o capacitate zilnică de 400 t îngrăşăminte complexe.

* * *

Un nou fungicid organic pentru fructe, flori şi legume, denumit Karatan, a intrat în producţie în cursul lunii septembrie 1955. Karatanul, care este un dinitrocrotonat de 1-metil-heptil-fenil, este folosit în special pentru protecţia merilor şi perilor.

* * *

Ritmul de producţie al maselor plastice în general marchează o creştere de peste 20% pe an. Pe sortimente, producţia de polietilenă şi clorura de vinil cunoaşte indicele de creştere cel mai important, în timp ce producţia de polistiren, care în anii trecuţi era în plină ascensiune, se pare că în 1956 se va menţine constantă sau în uşoară scădere.

* * *

Încercări cu rezultate interesante s-au obţinut în folosirea motoarelor cu explozie ca reactoare chimice pentru producerea gazului de sinteză pornind de la un amestec de 0,5 volume oxigen pentru un volum de metan. Aceste încercări s-au făcut pe motoare Diesel, neproducîndu-se nici un fenomen secundar, care să provoace dificultăţi. In condiţii optime, reacţia chimică necesită un exces de 50% oxigen, adică 0,75 volume oxigen pentru un volum de metan, obţinîndu-se astfel mai multă căldură şi mai multă energie decît prin arderea completă a metanului cu aer. Aspectul economic al acestei probleme este deosebit de interesant, deoarece prin punerea în funcţiune în serie a unor motoare de 2000 CP se pot obţine mii de m^3 pe oră de gaz de sinteză necesar industriei chimice, pornind de la metan precum şi energia electrică necesară obţinerii oxigenului. Dintr-un bilanţ energetic sumar rezultă că pentru fiecare m^3 de metan transformat în gaz de sinteză, se obţine energia necesară fabricării cantităţii corespunzătoare de oxigen, precum şi un excedent de 0,1 kWh/m^3.

* * *

Pe plan mondial se apreciază că pînă la sfîrşitul anului 1956, peste 50% din totalul produselor organice vor proveni din instalaţii petro-chimice. Această apreciere este determinată de faptul că procedeele folosite în petrochimie au permis în ultimii 20 de ani o creştere a producţiei de hidrocarburi aromatice de peste 50 de ori, cu toate că sursa iniţială pentru aceste hidrocarburi o constituia industria cocsochimică.

* * *

În Italia se prevede construirea şi punerea în funcţiune pînă în 1958, a unei instalaţii de cauciuc sintetic de tip GRS cu o capacitate anuală de 30—35 000 tone. Ea va folosi gazul metan din regiunea Ravena ; în paralel se vor construi noi uzine de îngrăşăminte azotoase, pornind de la aceiaşi materie primă.

* * *

Acetilena rezultată din gaz metan la o concentraţie de 5—15% poate fi adusă la o concentraţie de 99%, folosind ce solvent selectiv dimetilformamida.

* * *

Polistirenul poros prezintă excelente calităţi mecanice, o densitate redusă, proprietăţi izolante superioare şi o rezistenţă bună la insecte şi furnici. Datorită acestor calităţi el este folosit sub formă de plăci de 75 mm grosime, ca material de construcţie pentru planşee, pereţi şi acoperişuri ; el poate fi acoperit la suprafaţă cu un strat de ipsos sau de ciment.

* * *

Folosind policlorură de vinil sub formă de ţevi şi conducte, se realizează o economie importantă în investiţiile industriale. Într-o mare uzină de echipament mecanic şi electric în curs de construcţie, s-a realizat o economie de 50% din valoarea instalaţiilor prin înlocuirea ţevilor de oţel inoxidabil cu ţev de policlorură de vinil care transportă în afară de apă industrială, apă deionizată, soluţii alcaline, ape reziduale etc. Conductele de policlorură de vinil sînt folosite pînă la presiuni de 20 at şi în diametru maxim de 50 mm.

* * *

Sub numele de hercoflex s-a introdus un nou plastifiant pe bază de pentaeritrită, pentru răşinile vinilice, nitroceluloză, etilceluloză şi cauciuc clorurat. Acest plastifiant asigură răşinilor o comportare bună atît la temperaturi coborîte, cît şi la temperaturi ridicate, precum şi calităţi superioare de izolator electric.

* * *

O economie importantă de staniu se realizează prin înlocuirea lui la confecţionarea cutiilor de conserve cu răşini termoplastice aderente la metale. Acestea nu au nici un fel de activitate chimică ce ar putea altera gustul alimentelor conservate. Lacul respectiv se aplică pe cutia metalică la o temperatură de 170°C, iar sterilizarea ulterioară a conţinutului cutiei nu are nici un fel de acţiune asupra peliculei. Închiderea cutiilor se face tot cu ajutorul acestui tip de masă plastică, la o temperatură de 115°C timp de 30 minute, aşa că şi în acest caz staniul este înlocuit.

* * *

Pentru recuperarea fibrelor de celuloză rămase în apele reziduale, se foloseşte ca agent floculant o răşină sintetică care adăugată suspensiei provoacă flocularea sedimentelor şi formarea pe filtru a unei mase poroase prin care se filtrează uşor.

* * *

Producţia de nitroparafine în următorii 10 ani este apreciată să crească de 10 ori. Nitrometanul şi nitroetanul sînt folosiţi ca agenţi propulsori ale rachetelor.

* * *

Producţia mondială de fibre sintetice necelulozice a atins în anul trecut 216 000 t, ceea ce marchează o creştere de 23% faţă de anul anterior. Se apreciază că la sfîrşitul anului 1958, producţia mondială de fibre sintetice va atinge 410 000 t, ceea ce reprezintă practic o dublare a producţiei în timp de 3 ani.

* * *

Un nou procedeu pentru fabricarea carbidului asigură obţinerea acestuia fără consum de energie electrică. Căldura necesară reacţiei se obţine prin arderea cocsului în spaţiul de reacţie. Oxidul de carbon rezultat cu acest prilej, poate fi folosit după purificare, ca gaz de sinteză. Acest procedeu se pare că este mai economic decît cel electric şi a dat rezultate foarte bune în instalaţii experimentale.

* * *

În ultimul timp s-a construit şi pus în funcţiune o instalaţie de mică sintetică cu o capacitate de circa 1 000 t/an. „Supramica", cum este denumită, rezistă la efectul radiaţiilor nucleare şi la temperaturi pînă la 450°C.

* * *

Un procedeu de fabricarea îngrăşămintelor fosfatice care elimină consumul de acid sulfuric, a fost pus la punct în cursul anului trecut. Amestecul de roci fosfatice (cu un conţinut de 32,5 % P_2O_5) în proporţie de 30 %, cu ghips în proporţie de 60 % şi glaserită în proporţie de 10 %, calcinat, duce la obţinerea unui îngrăşământ granulat, nehigroscopic, conţinînd 10,5 % P_2O_5 asimilabil.

* * *

Zahărul se pare că va constitui o nouă materie primă pentru industria chimică, prin punerea la punct a unui procedeu de fabricaţie a mono- şi di-esterilor zaharozei cu acizi graşi.

Aceşti esteri constituie un foarte interesant punct de plecare în fabricarea detergenţilor, a peliculelor de protecţie şi a maselor plastice.

* * *

În R.P. Ungară producţia chimică va creşte în 1956 cu 13 %. O nouă instalaţie de îngrăşăminte azotoase care a intrat în funcţiune în septembrie 1955, cu o capacitate anuală de producţie de 220 000 t, va asigura un consum mediu la hectar de 66 kg îngrăşăminte, ceea ce reprezintă o creştere de 5 ori mai mare faţă de 1938.

* * *

În străinătate, o nouă uzină petrochimică în curs de construcţie va intra în producţie în următorii 2 ani cu capacităţile lunare de mai jos:

Etapa I, 1957:

Polietilena prin procedeul Ziegler	300	t/lună
Oxid de etilenă	110	„
Fenol prin procedeul cumen	620	„
Acetona prin acelaşi procedeu	370	„
Propan lichefiat	330	„
Solvenţi aromatici	1300	„

Etapa II, 1958:

Etilenglicol	200	t/lună
Tereftalat de dimetil	520	„
Uree	3300	„
Sulfat de amoniu	3300	„

* * *

Producţia de detergenţi sintetici pe bază de petrol se află în continuă creştere şi se apreciază că în anul 1962, în unele ţări, ei vor ocupa peste 75 % din producţia totală de agenţi de spălare.

* * *

Recent s-a obţinut prin polimerizarea butadienei cu sodiu o polibutadienă lichidă care încălzită la 260°C se transformă într-o masă transparentă solidă rezistentă la temperaturi pînă la 315°C. Această răşină aderă la sticlă şi poate servi ca liant în fabricare stratificatelor prin laminare. Prin condensare cu anhidridă maleică se obţine un schimbător de ioni, iar prin adaos la cauciucurile naturale sau sintetice se vulcanizează împreună cu acestea.

* * *

Prin răcirea gazelor reziduale de la oxidarea parafinei, se obţine o fracţiune uleioasă care trecută la o presiune normală şi la o temperatură de 350°C peste un catalizator conţinînd mangan şi carbonat de calciu pe suport de Kieselgur, se obţin cetone care sînt apoi reduse la alcooli. Alcoolii obţinuţi sînt trataţi cu acizi sulfonici aromatici sau condensaţi cu hidrocarburi aromatice şi apoi supuse unui proces de sulfonare. Sărurile obţinute prin neutralizarea produselor rezultate prin sulfonare pot fi întrebuinţate ca agenţi emulsionanţi sau drept constituienţi în produse dezinfectante, farmaceutice sau cosmetice. De asemenea, aceste produse sînt folosite în industria textilă şi a pielăriei.

* * *

Printre numeroasele metode care permit folosirea răşinilor epoxidice în fabricarea lacurilor, cele mai economice sînt acelea care constau din modificarea lor cu acizi graşi ai uleiurilor sicative.

Răşinile epoxidice împreună cu acizii graşi sînt încălzite la circa 150°C pînă se obţine un amestec omogen fluid care apoi se încălzeşte la 270°C, esterificarea fiind foarte rapidă. Utilizarea unui catalizator nu este în general necesară, dar prezenţa fosfitului de trifenil în proporţie de 0,1 % faţă de ester, duce la formarea unor produse de culoare mai deschisă. După natura acizilor folosiţi se obţin produse foarte diferite; astfel esterii preparaţi cu acizii obţinuţi din uleiul de in sînt folosiţi la fabricarea lacurilor care se usucă la aer, cei preparaţi cu ulei de soia sînt folosiţi ca lacuri pentru exterior, iar cu acizii graşi obţinuţi din uleiul de ricin, se fabrică plastifianţi pentru răşini de uree.

* * *

Proprietăţile fizico-chimice ale teflonului (tetrafluoretilenă polimerizată) explică succesul şi ritmul de creştere al consumului acestui polimer chiar din primul an de fabricaţie (1943). Teflonul îşi păstrează proprietăţile mecanice într-un interval de temperatură unic, cuprins între — 150° şi 270°C, iar rezistenţa chimică excepţională la acizi şi alcalii fierbinţi au permis extinderea folosirii lui în industria chimică. În ultimul timp s-au realizat ţesături din teflon pentru filtre, diafragme pentru electroliză, saci pentru băi de decapare şi de vopsire, garnituri pentru valţurile destinate amestecării substanţelor adezive etc.

* * *

Folosind principiul răcirii magnetice (anumite materiale se încălzesc prin magnetizare şi se răcesc prin demagnetizare) un grup de savanţi a pus la punct un tip cu totul nou de instalaţie frigorifică care permite obţinerea de temperaturi apropiate cu o fracţiune de grad de zero absolut, pe lungă durată. Această instalaţie care nu comportă nici o piesă mobilă şi nici un fluid în mişcare este dotată cu o capsulă dintr-o masă plastică în care este introdus compusul chimic supus superproductivităţii. Răcitorul magnetic ADL este folosit în studiul proprietăţilor şi structurii materiei şi i se întrevede în scurt timp largi utilizări industriale.

* * *

O instalaţie de polietilenă cu o capacitate anuală de 13 500 t se află în străinătate în curs de construcţie. Costul acestei uzini care foloseşte procedeul Ziegler de fabricarea unei polietilene cu greutate moleculară ridicată, la presiuni joase, este de 60 milioane lei.

Polietilena obţinută prin acest procedeu prezintă faţă de aceea obţinută prin procedeele folosite anterior, o rigiditate mai mare, un aspect mai plăcut, o rezistenţă mecanică şi termică mai bună şi o permeabilitate mai mică faţă de fluide.

Se prevede că în scurt timp, catalizatorul Ziegler să deschidă un nou domeniu al chimiei catalitice în industria petrochimică.

* * *

În momentul de faţă se află în curs de construcţie o nouă uzină pentru producţia de Butvar — o răşină vinilică folosită la lipirea plăcilor de sticlă pentru obţinerea geamurilor tip securit.

* * *

Noile instalaţii de fabricarea clorurii de vinil monomer folosesc la reacţia de adiţie a acidului clorhidric la acetilenă, patul fluidizat. Instalaţia care constă dintr-o simplă ţeavă de fier foloseşte drept catalizator clorură de mercur precipitată pe cărbune. Avantajul acestui procedeu constă în asigurarea unui control mai bun al temperaturii de reacţie.

CRONICA

COMUNICĂRILE ACADEMIEI R.P.R.

1. *G. Spacu* şi *J. Scherzer*: O nouă metodă de determinare colorimetrică a cuprului.
2. *C. V. Gheorghiu* şi *Eugenia Rucinschi* (Iaşi): Condensarea isotiocianaţilor cu oximele. VIII. Acţiunea isotiocianatului de (*p*-fenil-azo) — fenil asupra oximelor.
3. *L. M. Buruiană, N. Gluhovschi, V. Pop* şi *L. Popa*: Efectul polispermiei asupra viabilităţii spermatozoizilor şi acţiunii enzimatice a spermei.
4. *D. Gr. Constantinescu* şi *R. D. Oţeleanu*: Studiul dozării flavonolilor alături de 3-glicosizii lor. I. Dozarea quercetolului în prezenţa rutozidului.
5. *C. Medeşan* şi *Stoica Maria*: I. Cercetări asupra acţiunii fiziologice a unor substanţe curarizante de sinteză. Nota I. Acţiunea bromurii chinindihomoneurinei.
6. Nota de laborator: *E. Macovschi*: Referat asupra procedeului lui Mathias de cromatografie pe hîrtie.

* * *

In ziua de 12.I.1956 a avut loc în Bucureşti, la Institutul Politehnic, susţinerea primei disertaţii în chimie pentru obţinerea titlului de candidat în ştiinţe a tovarăşei Lector *Blum Lya*.

Lucrarea este intitulată:

„Frînarea reacţiilor de oxidare în curent ondulat".

Conducător ştiinţific Prof. Dr. I. Atanasiu.

Referenţi ştiinţifici oficiali: Prof. Dr. E. Angelescu, membru corespondent al Academiei R.P.R., Prof. Dr. C. Macarovici, membru corespondent al Academiei R.P.R., Prof. Dr. I. Ausländer.

Lucrarea urmăreşte studiul acţiunii de frînă a curentului ondulat la o serie de reacţiuni de oxidare, care prezintă diverse trepte de oxidare intermediară.

Se studiază oxidarea alcoolului etilic, a alcoolului metilic, a toluenului, a sulfatului de mangan bivalent şi electroliza acetaţilor alcalini cu anozi solubili.

Se arată posibilitatea de mărire a randamentelor în aldehidă acetică, în aldehidă formică şi în acetaţi metalici. Se stabileşte o metodă simplă de preparare a sulfatului de mangan tetravalent.

Lucrarea prezintă interes atît din punct de vedere teoretic, cît şi practic.

UN NOU MEDIU DE CULTURĂ BACTERIOLOGICĂ

Dr. *C. Gherondache*, Dr. *M. Milştoc* şi lab. *V. Buzaş*

Literatura semnalează numeroase formule de medii bacteriologice, avînd la bază extracte vegetale, iar după folosirea extractului de porumb în producţia penicilinei, s-au făcut încercări de a-l folosi ca sursă de azot în compoziţia acestor medii de cultură.

Colectivul şi-a propus să înlocuiască maceratul de carne cu extras de porumb, ceea ce duce implicit la diminuarea consumului de carne în institutele şi laboratoarele cu specific bacteriologic şi deci la redarea ei consumului public.

In acelaşi timp, folosirea extrasului de porumb reduce mult manopera şi preţul de cost al mediilor de cultură.

Mediul preparat de noi conţine 60 g extras de porumb cu o concentraţie de 50% materie uscată, sau 10 g adus la sic pentru 1 litru apă.

Creşterea microorganismelor pe acest mediu a fost urmărită în laboratoarele Institutului de Cercetări Antibiotice, cît şi la Institutul „Dr. I. Cantacuzino" şi Institutul „Dr. Pasteur" şi a dat rezultate satisfăcătoare.

Studiile detaliate vor fi comunicate ulterior.

Lucrare făcută în cadrul Institutului de Cercetări Antibiotice.

RECENZIE

CIMUTOV: Tehnica cercetării fizico-chimice Ed. Tehnică 1954.

Lucrarea cuprinde într-o formă foarte accesibilă descrierea unui număr mare de metode, aparate şi dispozitive folosite curent în munca ştiinţifică din laboratoarele de cercetări fizice şi chimice. Este vorba de cuptoare electrice, termostate, măsurarea temperaturii, pompe de vid înalt, măsurarea vidului înalt, de probleme referitoare la lucrul cu gaze, aparate electronice, despre electrotehnica de laborator, fotografie, lucru în sticlă, lucru cu metale, ş.a.

Evident că tratarea unui material atît de vast, într-un volum redus (337 pagini) nu permite aprofundarea tuturor chestiunilor, dar remarcabil este faptul că se insistă tocmai asupra esenţei şi în special că se descriu o mulţime de procedee ingenioase pentru rezolvarea unor probleme de practică curentă de care cercetătorii se lovesc la fiecare pas. Se ştie că progresele foarte mari care s-au realizat în ultimii ani în cercetarea fizică şi chimică se datoresc în mare măsură utilizării pe scară largă a unor aparate perfecţionate de control şi comandă, cît şi automatizării foarte avansate a proceselor. Aceasta necesită din partea cercetătorilor — chimişti şi fizicieni — acumularea unor cunoştinţe din domenii foarte diferite de preocupările lor directe, ceea ce nu este întotdeauna posibil sau implică apelarea continuă la specialişti.

De aceea, apariţia unei lucrări de volum relativ redus în care se descrie un număr mare de aparate şi procedee, devenite astăzi indispensabile în tehnica curentă de cercetare, este foarte utilă. Pentru accentuarea celor de mai sus se dau cîteva exemple luate din materialul cuprins în lucrare.

In cap. 1, care tratează despre cuptoare, se arată cum se leagă în serie sau în paralel reostatele, cum se bobinează rezistenţele cuptoarelor, se prezintă tabele pentru alegerea materialului din care să se confecţioneze elementul de încălzire, în funcţie de temperatură şi diametrul cuptorului. Aceste date permit ca orice cercetător chimist sau fizician să-şi poată construi fără prea multe dificultăţi, un cuptor, cu propriile lui mijloace.

Se descriu diferite dispozitive de reglare a temperaturii cuptorului în funcţie de sensibilitatea dorită, etc.

In capitolul care tratează despre termostate se prezintă o serie întreagă de termoregulatoare, termometre de contact şi se arată modul de montare a unui termostat. Tot aici se descriu diferite tipuri de agitatoare şi motoare electrice de laborator.

In capitolul care se ocupă de măsurarea temperaturii se atrage atenţia asupra erorilor posibile şi se arată modul de evitare a acestora, prin plasarea justă a termometrului etc.

Se tratează şi despre termocuple şi se arată particularităţile măsurării temperaturii cu ajutorul acestor instrumente, precum şi cu termometre cu rezistenţe, pirometre optice, etc.

In capitolul care tratează despre gaze, se arată diverse sisteme de măsurare a debitului de înregistrare, şi diverse sisteme pentru debitarea unor cantităţi mici de gaz, pompe de recirculaţie de construcţie simplă şi uşor de confecţionat.

In partea care se ocupă cu electrotehnica de laborator se dau noţiuni despre diversele reţele de distribuţie mono şi polifazice şi indicaţii practice pentru legarea diverşilor consumatori la o reţea.

Sînt, de asemenea, utile indicaţiile care se dau pentru prelucrarea sticlei şi confecţionarea unor aparate simple, cît şi descrierea procedeelor de argintare.

In capitolul care tratează despre lucrul cu metale se arată modul de sudare a sîrmelor de termocuple, etc, iar la diverse, se arată modul de umplere a manometrelor, purificarea mercurului, se descriu aparate simple pentru distilarea apei, etc.

Din materialul expus rezultă că lucrarea prezintă mare interes.

Ing. L. Bîrlădeanu

NORMAREA ŞI REDUCEREA CONSUMURILOR SPECIFICE DE ENERGIE IN INDUSTRIE

In zilele de 5 şi 6 decembrie 1955 s-au ţinut la Bucureşti lucrările consfăturii pe ţară privind stabilirea, normarea şi reducerea consumurilor specifice de energie în industrie, organizată de Secţia Electricitate a Consiliului Central ASIT în colaborare cu Institutul de Energetică al Academiei R.P.R.

Această consfătuire, la care au luat parte ingineri şi tehnicieni, energetici şi tehn logi din ministere şi întreprinderi ale tuturor ramurilor industriale, a avut în vedere consumul de energie sub toate formele, spre deosebire de consfătuirile privind îmbunătăţirea factorului de putere şi stabilirea normării şi reducerii consumurilor specifice de energie electrică, ţinute în anii 1953 şi 1954, care urmăreau determinarea raţionalizării consumului de energie electrică.

In ultimii doi ani, s-a cerut din ce în ce mai stăruitor tuturor consumatorilor industriali de energie să stabilească consumurile specifice de energie şi să ia măsuri pentru reducerea lor. Acţiunile organizate de Institutul de Energetică al Academiei R.P.R. ca şi de ASIT, au găsit astfel interesul energeticienilor dintr-o serie de întreprinderi industriale, mari comutatoare de energie şi au dus la realizarea unor studii de o deosebită valoare teoretică şi practică. Printre acestea sînt studiile privind forajul sondelor, extracţia şi prelucrarea ţiţeiului, o serie de produse chimice de bază şi cca 30 de studii privind produse ale industriei uşoare.

Cîteva alte studii au fost realizate prin acţiunea directă a ASIT şi ele au privit consumurile de energie electrică pentru cîteva întreprinderi din industria textilă, chimică, metalurgică, a petrolului ş.a.

In anul 1955 s-a cîştigat o experienţă însemnată în tratarea acestor probleme şi a devenit necesară şi oportună examinarea rezultatelor şi lărgirea bazelor acţiunii.

De aceea s-a ţinut consfătuirea pe ţară, din 5—6 decembrie 1955, ale cărei lucrări au avut în vedere extinderea studiilor la consumurile de energie de toate formele.

In prima parte s-au prezentat 6 referate, primul fiind al Institutului de Energetică al Academiei R.P.R. şi arătînd modul de studiu al consumurilor specifice de energie la procese cu flux tehnologic continuu. Patru referate au tratat normarea şi reducerea consumurilor specifice de energie în rafinăriile de petrol, la fabricarea carbidului, sodei caustice, sodei calcinate şi acidului sulfuric, în industria hîrtiei şi celulozei şi la producerea fibrelor artificiale. Ultimul referat a fost al Inspecţiei Energetice şi a tratat problema economiei de energie în industrie.

In a doua parte a consfăturii au avut loc ample discuţii în legătură cu problemele pe care le ridică cunoaşterea consumurilor de energie şi raţionalizarea lor.

Pe lîngă realizările obţinute, s-a arătat că sînt încă întreprinderi mari consumatoare de energie, în care nu există o preocupare organizată pentru cunoaşterea şi reducerea consumurilor specifice de energie.

Multe servicii energetice au fost dotate cu posturi slab încadrate ca salarizare şi personalul respectiv a fost încărcat cu multe alte sarcini, neenergetice. Nu există încă o mişcare largă pentru economisirea energiei şi nu a fost o concordanţă între interesul care trebuie să se dea problemei consumurilor specifice de energie şi mijloacele care s-au pus în slujba acestei acţiuni. S-a arătat că nu există grupe de normare tehnică pentru probleme energetice în majoritatea institutelor de cercetări departamentale, iar serviciile energetice ale unor întreprinderi nu au avut sprijinul conducerii acestor întreprinderi pentru a aplica şi valorifica studiile primite din afară, prin asigurarea unei colaborări între tehnologi şi energetici.

Lucrările consfăturirii au făcut evident faptul că extinderea acţiunii la normarea şi reducerea consumurilor de energie de toate formele este de mare însemnătate, deoarece energia electrică preia în ţara noastră numai 20% din combustibilul folosit pentru obţinerea energiei sub toate formele.

S-a subliniat importanţa economisirii energiei, arătîndu-se că o economie numai de 1% din energia consumată în sectorul industriei reprezintă, ţinînd seama de situaţia din 1955, consumul de combustibil pe timp de 4 luni, al celei mai mari centrale electrice din R.P.R.

S-a stabilit, de asemenea, că numeroasele acţiuni duse pînă în prezent, au făcut posibilă realizarea unei experienţe care permite extinderea lucrărilor, care îndreptăţeşte ridicarea nivelului de organizare a serviciilor energetice şi a autorităţii lor, precum şi lărgirea sprijinului material necesar.

Incepînd cu constatarea că pentru o bună gospodărire energetică este necesară o raţională şi stabilă organizare a proceselor de producţie în întreprinderi, participanţii la consfătuire au făcut o serie de recomandări care au fost aduse la cunoştinţa tuturor instituţiilor şi întreprinderilor interesate, cu rugămintea de a fi examinate şi puse în practică.

S-a stabilit astfel că este necesar ca departamentele să creeze în cadrul institutelor de cercetări, grupe de normare tehnică pentru problemele energetice şi în Direcţiile Generale şi în întreprinderi să se formeze servicii energetice puternice, capabile să rezolve toate problemele gospodăriei energetice. Energeticii şefi din întreprinderi mai mari să fie scoşi din cadrul serviciului mecanicului şef şi să fie subordonaţi direct, ca serviciu independent, inginerului şef. In ministerele cu probleme energetice importante, Serviciul Energeticului coordonator să fie subordonat direct unui locţiitor al Ministrului.

In acest sens Inspecţia Energetică trebuie să întocmească un regulament pentru organizarea unităţilor energetice şi pentru premieri pe criterii energetice.

Conducerile tehnice ale întrerpinderilor sînt acelea care dînd atenţia cuvenită problemei normării şi reducerii consumurilor specifice de energie, trebuie să dea sarcini în acest sens serviciilor energetice şi tehnologice şi să le asigure condiţiile necesare.

Printre altele, termoficarea industrială trebuie privită ca unul din cele mai avansate mijloace de reducere a consumurilor de combustibil.

Intreprinderile trebuie să asigure punerea în funcţiune şi să folosească toate aparatele de măsură de care dispune. Ele trebuie să prevadă echiparea cu aparate de măsură a tuturor locurilor de consum important de energie şi fondurile necesare să fie aprobate şi susţinute de departamente. In acest sens, planurile de import să conţină o cifră de control specială pentru aparatele de măsurat şi control.

Acţiunea de reducere a consumurilor specifice de energie termică şi în general a risipei de energie termică să devină o preocupare importantă a serviciilor energetice şi o mişcare largă de mase.

S-a recomandat Institutului de Energetică al Academiei R.P.R., să realizeze studii duse pînă la stabilirea măsurilor de reducere a consumurilor specifice pentru unele întreprinderi, studii care să constituie modele pentru întreprinderi cu activitate similară.

Tot acest institut trebuie să studieze problema ameliorării instalaţiilor de ardere şi în special a injectoarelor pentru păcură cracată şi pentru gaze.

Inspecţia Energetică în colaborare cu Asociaţia Ştiinţifică a Inginerilor şi Tehnicienilor, trebuie să lărgească acţiunea lor sub aspectul de coordonare şi îndrumare în domeniul stabilirii normelor de consum specific de energie, dîndu-se o formă organizatorică adecvată acestei acţiuni.

Pentru ca economisirea energiei de toate formele să devină un obiectiv permanent prin orientarea activităţii inovatorilor

şi raţionalizatorilor precum şi a efortului întregei mase muncitoreşti, antrenată în întrecerea socialistă, trebuie ca organele sindicale pe ramură şi din întreprinderi să includă această problemă, în obiectivele întrecerii socialiste, în tematicele de inovaţii etc., iar secţiile de specialitate şi cercurile ASIT să popularizeze prin publicaţii şi conferinţe importanţa normării şi reducerii consumurilor specifice de energie.

ASIT trebuie să contribuie activ şi la elaborarea studiilor şi măsurilor tehnico-organizatorice, la întocmirea şi realizarea tematicelor de inovaţii.

In fine, se recomandă energeticienilor din întreprinderi să facă cunoscute realizările lor prin articole, note informative ş.a. în presa tehnică.

Stabilirea consumului de sodă caustică necesar la fabricarea săpunului în funcţie de indicele de saponificare al amestecului de grăsimi şi puritatea sodei caustice

Ing. M. ŞLACMAN

Soda caustică utilizată în şarjele de fierbere a săpunului se compune din:

1. Soda caustică A, necesară pentru saponificarea grăsimilor.
2. Soda caustică B, rămasă în stare liberă în cleiul de săpun

$$A + B = C \tag{1}$$

unde C este consumul de sodă caustică.

1. Calculul cantităţii A de sodă caustică utilizată pentru saponificarea a 100 kg grăsimi.

Cantitatea A se determină din relaţia:

$$A = \frac{40}{56{,}1}\ 0{,}1\ I_s = 0{,}0713\ \text{Is} \tag{2}$$

unde I_s — indicele de saponificare al amestecului de grăsimi care se determină în laborator.

2. Calculul cantităţii B de sodă caustică care reprezintă alcalinitatea liberă a cleiului de săpun.

Cantitatea B constituie circa 0,3 % din săpunul clei. Pentru a cunoaşte această cantitate este necesar să se calculeze în prealabil cantitatea de acizi graşi rezultaţi din scindarea trigliceridelor din grăsimea destinată fabricării săpunului şi cantitatea de săpun clei obţinut.

Fie M greutatea moleculară medie a trigliceridei

$$M = \frac{168{,}3 \cdot 1000}{I_s} \tag{3}$$

Greutatea moleculară medie a acizilor graşi rezultaţi dintr-o moleculă de triglicerid, este:

$$M - 38. \tag{4}$$

unde 38 reprezintă diferenţa între greutatea moleculară a trigliceridei şi greutatea moleculară a celor trei molecule de acizi graşi rezultaţi din saponificare.

Ştiind că 0,0713 kg NaOH saponifică cantitatea de acizi graşi ce se găsesc în 100 kg grăsime, conform relaţiei (2), conţinutul procentual x de acizi graşi faţă de grăsimi se determină din următoarea proporţie:

$$\frac{\frac{40}{3}}{\frac{M-38}{3}} = \frac{0{,}0713\ I_s}{x}$$

Inlocuind pe M cu valoarea din formula (3) se obţine

$$x = \frac{168\,300 - 38\ I_s}{1\,683}. \tag{5}$$

Cantitatea de săpun clei cu conţinutul în acizi graşi de 50 % va fi:

$$\frac{168\,300 - 38\ I_s}{1\,683} \cdot \frac{100}{50}.$$

Cantitatea de sodă caustică B conţinută în săpunul clei va fi

$$\frac{168\,300 - 38\ I_s}{1\,683} \cdot \frac{100}{50} \cdot \frac{0{,}3}{100}.$$

De aici obţinem:

$$B = 0{,}6 - 0{,}0001\ I_s$$

Ţinînd seama de relaţia (1), consumul total de NaOH va fi:

$$C = 0{,}0713\ I_s + 0{,}6 - 0{,}0001\ I_s$$

sau:

$$C = 0{,}0712\ I_s + 0{,}6 \tag{6}$$

Considerînd puritatea sodei caustice egală cu p %, consumul de sodă caustică tehnică va fi:

$$S = C\frac{100}{p}$$

sau:

$$S = \frac{7{,}12 I_s + 60}{p}. \tag{7}$$

Formula[1]) (7) obţinută în urma demonstraţiei a fost reprezentată grafic printr-o nomogramă[2]) cu scări paralele logaritmice, prezentînd avantajul unor erori foarte mici de citire.

Concluzii

Nomograma construită poate constitui un auxiliar de calcul pentru fabricile de săpun, în stabilirea consumului de sodă caustică tehnică pentru toate şarjele pe sortimente.

De asemenea, nomograma poate servi în proiectare la dimensionarea rezervoarelor de leşii, înlesnind totodată şi dimensionarea cazanelor de fierbere.

[1]) Relaţia după logaritmare face parte din cea de a doua formă canonică a ecuaţiilor de ordinul III de nomografiere.

[2]) Nomograma se găseşte pe coperta IV a revistei

„REVISTA DE CHIMIE", organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R. P. R. * Redacţia: Bucureşti str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 şi 4.66.68. Administraţia şi Casieria Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin. * Revista este editată de „ASIT" * Abonamentele se primesc la toate oficiile poştale, de la oraşe şi sate prin factorii poştali, la secţiile raionale de Difuzare a Presei şi la *sediul redacţiei din str. Ioan Ghica nr. 3.*

Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; * Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri lei 30 anual; * Preţul unui exemplar 5 lei.

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

CĂTRE CITITORI

In VEDEREA îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii, chimiştii şi tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare, lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţămîntului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate pe industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propuneri de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie, maximum 12 pagini dactilografiate la 2 rînduri.

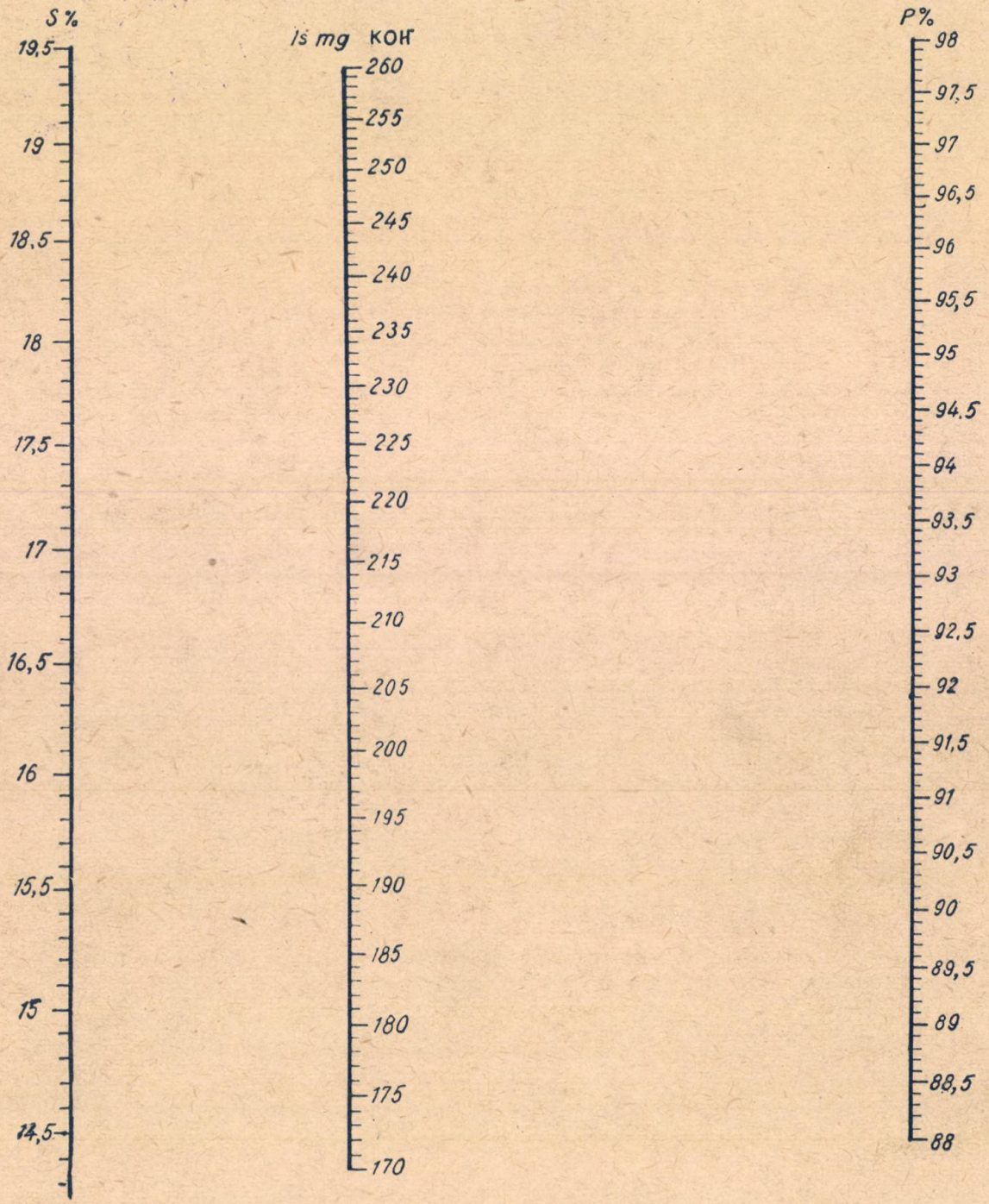
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj. I, telefon 4.66.68.

Nomogramă pentru determinarea consumului procentual de sodă caustică, la fabricarea săpunului



S — consumul de sodă caustică tehnică față de grăsimi, în %.
Is — indicele de saponificare al amestecului de grăsimi, destinat fabricării săpunului în mg KOH
p — puritatea sodei caustice, în %.

Textul explicativ la pag. 132

C. 3138 Intreprinderea Poligrafică 3 — București R. P. R.

Lei 5

E 1946 d

KAT

Institutul de Documentare Tehnică
BUCUREȘTI
ÖSSZEH. - CSERE
VYMENA - WYMIANA

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

Országos Műszaki Könyvtár
TULAJDONA

3

1956

SUMAR

Pag.

* * *: Hotărîrea Consiliului Central A.S.I.T. din 5 februarie 1956 133
I. Drimuş şi *D. Coniver:* Prelucrarea produselor epuizate din reactorul nuclear . . 135
T. Sorin: Unele probleme tehnice şi organizatorice ale sectorului de chimie anorganică (II) 141
A. Buda şi *V. Ionescu:* Productivitatea compresoarelor în raport cu concentraţia CO_2 din gaze 144
O. Maieru şi *C. Supercianu:* Aluviunile cu ilmenit şi zircon, noi surse de materii prime pentru industria produselor de titan 145
E. Ruckenstein: Contribuţie la calculul reactorilor 148
V. Siniansky şi *L. Solomon:* Contribuţii la studiul refractarelor magnezitice 152
M. Sterescu şi *S. Negriţescu:* Dozarea polarografică a testosteronei, metiltestosteronei progesteronei şi vitaminei B_2 159
R. Bucur: Analiza cromotermografică de hidrocarburi gazoase 163
A. Ilian şi *S. Rădulescu:* Contribuţii la studiul variabilităţii mucegaiurilor de penicilină . 166

LABORATOR

M. Scumpu şi *M. Fruchter:* Metoda pentru stabilirea concentraţiei cuprului în electrolitul de la rafinarea cuprului prin determinarea densităţii 169

INOVAŢII 171
DISCUŢII 174
DOCUMENTARE 176
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 190
DIN ACTIVITATEA A.S.I.T. 192

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

* * *: Резолюция Центрального Совета АСИТ от 5 февраля 1956 г. 133
И. Дримуш и *Д. Конивер:* Переработка отработанных продуктов из ядерного реактора 135
Т. Сорин: Технические и организационные проблемы сектора неорганической химии 141
А. Буда и *В. Ионеску:* Соотношение между производительностью компрессоров и концентрацией CO_2 в газах 144
О. Маиеру и *К. Суперчану:* Ильменитовые и цирконовые аллювии — новый источник сырья для производства изделий из титана 145
Е. Рюкенштейн: К вопросу расчета реакторов 148
В. Синянский и *Л. Соломон:* По вопросу исследования магнезитовых огнеупоров . . 153
М. Стереску и *С. Негрицеску:* Полярографическое дозирование тестостерона, метилтестостерона, прогестерона и витамина B_2 159
Р. Букур: Хромотермографический анализ углеводородных газов 163
А. Илиян и *С. Рэдулеску:* По вопросу исследования изменчивости плесени порождающей пенициллин 166

ЛАБОРАТОРИЯ

М. Скумпу и *М. Фрухтер:* Метод определения концентрации меди в элетролите для рафинирования меди путем установления удельного веса 169

НОВАТОРСТВО 171
ДИСКУССИИ 174
ДОКУМЕНТАЦИЯ 176
ЭКОНОМИКА И ПРОИЗВОДСТВО СО ВСЕГО МИРА 190
ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ А.С.И.Т. 192

SOMMAIRE

Page

* * *: La résolution du Conseil Central A.S.I.T. du 5 Février 1956 133
I. Drimuş et *D. Coniver:* Transformations des produits épuisés dans le réacteur nucléaire 135
T. Sorin: Quelques problèmes techniques et organisatoires du sécteur de chimie anorganique (II) 141
A. Buda et *V. Ionescu:* Productivité des compresseurs en rapport avec la concentration du CO_2 dans les gazes 144
O. Maieru et *C. Supercianu:* Les alluvions avec ilménite et zircon, nouvelles sources de matiéres premières pour l'industrie des produits de titane 145
E. Ruckenstein: Contribution au calcul des réacteurs 148
V. Siniansky et *L. Solomon:* Contributions à l'étude des réfractaires magnésiens 152
M. Sterescu et *S. Negriţescu:* Dosage polarographique de la téstostérone, méthyltéstostérone, progestérone et de la vitamine B_2 . 159
R. Bucur: L'analyse chromotermographique des hydrocarbures gazeuses 163
A. Ilian et *S. Rădulescu:* Contributions à l'étude de la variation des moisissures productrices de la penicilline 166

LABORATOIRE

M. Scumpu et *M. Fruchter:* Méthode pour établir le concentration du cuivre dans l'életrolyte du raffinage par la détérmination de la densité 169

INNOVATIONS 171
DISCUTIONS 174
DOCUMENTATION 176
NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 190
DE L'ACTIVITÉ A.S.I.T. 192

INHALT

Seite

* * *: Der Beschluss des Zentralkonsiliums A.S.I.T. vom 5. Februar 1956 133
I. Drimuş und *D. Coniver:* Verarbeitung der erschöpften Erzeugnisse aus dem Kernreaktor 135
T. Sorin: Einige tehnische und organisatorische Probleme der anorganischen Industrie (II) 141
A. Buda und *V. Ionescu:* Leistung der Kompressoren im Verhältnis mit der CO_2 Konzentration der Gase 144
O. Maieru und *C. Supercianu:* Seifen mit Titaneisen und Zirkon, neue Rohstoffquelle für die Industrie der Titanerzeugnisse . . 145
E. Ruckenstein: Beiträge zur Berechnung der Reaktore 148
V. Siniansky und *L. Solomon:* Beiträge zum Studium der magnesitischen feuerfesten Materialen 152
M. Sterescu und *S. Negriţescu:* Polarographische Bestimmung des Testosterons, Methyltestosterons, Progesterons und der Vitamine B_2 159
R. Bucur: Chromothermographische Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe 163
A. Ilian und *S. Rădulescu:* Beiträge zum Studium der Variation Penicillin liefernder Schimmelpilze 166

LABORATORIUM

M. Scumpu und *M. Fruchter:* Methoden für die Konzentrationsbestimmung des Kupfers im Elektrolit der Kupferrafination, durch Dichtebestimmung 169

NEUERUNGEN 171
ERÖRTERUNGEN 174
DOKUMENTIERUNG 176
OEKONOMISCHE UND INDUSTRIELLE NOTEN AUS ALLER WELT 190
AUS DER A.S.I.T. - TAETIGKEIT . . . 192

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VII N-rul 3 MARTIE 1956

HOTĂRIREA CONSILIULUI CENTRAL A.S.I.T. DIN 5 FEBRUARIE 1956

Consiliul Central A.S.I.T. întrunit la 5 februarie 1956, a dezbătut activitatea depusă de Asociaţie în anul 1955 şi sarcinile ce-i revin pentru înfăptuirea însemnatelor hotărîri ale celui de al II-lea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn. Pentru inginerii şi tehnicienii membri ai A.S.I.T., legaţi prin muncă şi preocupări de clasa muncitoare şi ţărănimea muncitoare, ca şi pentru întreaga Asociaţie, hotărîrile şi documentele Congresului partidului constituie un îndreptar nepreţuit care trebuie urmat pentru a putea aduce o contribuţie însemnată la îndeplinirea planului cincinal, dezvoltarea economiei socialiste, ridicarea nivelului de trai material şi cultural al poporului şi întărirea statului democrat popular. Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor i se cere să aducă un aport calificat la rezolvarea importantelor probleme tehnico-ştiinţifice şi tehnico-economice legate de ridicarea considerabilă a productivităţii muncii, reducerea preţului de cost şi îmbunătăţirea simţitoare a calităţii produselor.

In centrul preocupărilor Asociaţiei trebuie să stea problemele introducerii tehnicii noi şi tehnologiei avansate în producţia socialistă, generalizarea experienţei înaintate, stimularea şi sprijinirea iniţiativei creatoare a inovatorilor.

Asociaţiei îi revine sarcina de a promova în rîndurile inginerilor şi tehnicienilor rezultatele cercetărilor tehnico-ştiinţifice, ale tehnicii din U.R.S.S. şi alte ţări cu o industrie dezvoltată şi de a-i atrage la studierea măsurilor pentru aplicarea lor în economia R.P.R. Va trebui dată cea mai mare atenţie procedeelor moderne din toate ramurile de producţie, mecanizării şi automatizării proceselor.

Preocupările pentru introducerea tehnicii noi nu trebuie să abată atenţia inginerilor şi tehnicienilor de la folosirea tehnicii actuale a întreprinderilor; dimpotrivă, ei trebuie să dea cea mai mare atenţie îmbunătăţirii actualelor procedee de producţie şi modernizării ut lajului pentru obţinerea indicilor celor mai favorabili de productivitate, calitate şi preţ de cost. Multe colective fruntaşe din întreprinderi au dovedit că tehnica actuală poate da mai mult ; datoria organizaţiilor A.S.I.T. este să studieze experienţa cîştigată în acest domeniu, să o generalizeze ştiinţific şi să promoveze extinderea ei sistematică. Asociaţia are datoria să dezvolte pe o bază mai largă schimbul de experienţă, în cadrul lui să atragă cadrele cele mai valoroase de oameni de ştiinţă şi practicieni şi să creeze condiţii pentru ca să se desfăşoare nestînjenită lupta de opinii pentru dezvoltarea noului în tehnică şi organizarea producţiei.

Pentru stimularea iniţiativei inovatoare, cercurile A.S.I.T. trebuie să încurajeze şi să sprijine cu toată căldura pe inovatori şi raţionalizatori, acordîndu-le un ajutor competent în rezolvarea propunerilor lor, orientîndu-le preocupările către cele mai importante probleme ale producţiei şi generalizînd inovaţiile care au o aplicaţie largă.

In agricultură, pentru ridicarea randamentului la hectar şi a productivităţii muncii, inginerii şi tehnicienii agronomi să fie orientaţi către folosirea pe scară largă a mecanizării, a metodelor agrotehnice înaintate, în condiţiile specifice de climă şi sol, a îngrăşămintelor chimice şi a mijloacelor moderne de combatere a dăunătorilor, a tehnicii hidroameliorative pentru punerea în valoare a terenurilor neproductive etc. Dezvoltarea activităţii caselor-laborator va da posibilitatea atragerii unui mare număr de ingineri şi tehnicieni la stabilirea ştiinţifică a agrotehnicii diferenţiate şi la promovarea ei în rîndul agricultorilor.

Pentru a contribui la asigurarea progresului neîntrerupt al tehnicii în economia naţională a ţării, Asociaţia trebuie să prezinte membrilor săi perspectivele dezvoltării tehnicii producţiei pe baza studierii căilor de dezvoltare a tehnicii mondiale şi mai ales a tehnicii sovietice prezentate în „Proiectul de directive al Congresului XX-lea al P.C.U.S. cu privire la cel de al 6-lea plan cincinal". Faţă de uriaşele perspective pe care le are aplicarea paşnică a energiei nucleare, ca şi a rezultatelor din al e domenii ale fizicii, trebuie stimulat interesul inginerilor şi tehnicienilor pentru studierea şi dezbaterea problemelor aplicării în industrie şi agricultură a energiei nucleare, a electronicii, telemecanicii şi altele.

Dezbătînd problemele tehnicii moderne, activitatea Asociaţiei trebuie să formeze în rîndul inginerilor şi tehnicienilor o puternică opinie pentru perfecţionarea necontenită a producţiei prin introducerea tehnicii noi şi experienţei înaintate împotriva rutinii, stagnării şi stilului meşteşugăresc în muncă.

Introducerea tehnicii noi trebuie efectuată din punct de vedere al intereselor statului, cu maximum de folos pentru economia naţională, folosind acele sisteme de muncă şi procese de fabricaţie care duc la obţinerea celor mai înalţi indici de productivitate şi la consumuri mi imc de materiale şi muncă.

Inginerii şi tehnicienii din industrie sînt chemaţi să extindă organizarea producţiei de serie pe bază de linii tehnologice specializate, să reglementeze desfăşurarea în ritm uniform a producţiei şi să introducă norme cu motivare tehnică cu privire la consumul de materiale, energie şi de muncă.

Pentru economisirea materialelor, ei trebuie să acorde o atenţie deosebită proiectării economice a maşinilor şi utilajelor, aplicării procesel r tehnologice perfecţionate şi folosirii înlocuit rilor corespunzători pentru materialele deficitare.

In cadrul Asociaţiei trebuie să se dea o orientare fermă inginerilor şi tehnicienilor ca să privească cu aceeaşi atenţie şi aspectul economic al activităţii lor tehnice, este necesar să se organizeze dezbateri în legătură cu profilarea, specializarea şi cooperarea reciprocă a întreprinderilor şi să se stabilească măsuri pentru aplicarea lor, de asemenea, trebuie să se ducă acţiuni de masă pentru stabilirea şi folosirea normelor de consum şi de lucru cu motivare tehnică.

In agricultură, prezintă mare însemnătate dezbaterile problemelor tehnico-economice ale sectorului socialist în plină dezvoltare.

Introducerea tehnicii noi în producţie, ca şi asigurarea unui progres neîntrerupt al tehnicii, sînt de neconceput fără o ridicare sistematică şi stăruitoare a pregătirii profesionale a muncitorilor, tehnicienilor şi inginerilor.

Este necesar ca în cadrul Asociaţiei să se organizeze acţiuni care să-i ajute pe muncitori să-şi însuşească o calificare corespunzătoare înzestrării tehnice a întreprinderilor, să-şi perfecţioneze neîntrerupt pregătirea tehnică, astfel încît să folosească întreaga capacitate a maşinilor şi utilajelor moderne şi să aplice metode avansate de muncă. In acest scop, cercurile A.S.I.T. vor trebui să colaboreze mai intens cu Cabinetele tehnice organizînd conferinţe, instructaje, cursuri la care să atragă pe cei mai buni ingineri, tehnicieni şi fruntaşi în producţie.

Cercurile, filialele A.S.I.T. şi secţiile de specialitate sînt datoare să se îngrijească de ridicarea pregătirii tehnice a maiştrilor, întărind rolul şi răspunderea acestora în organizarea producţiei; de asemenea, trebuie să se acorde o mai mare atenţie inginerilor a căror răspundere în organizarea şi conducerea producţiei este hotărîtoare, astfel ca fiecare inginer să aducă contribuţia sa la perfecţionarea producţiei şi la dezvoltarea întrecerii socialiste.

Important în ridicarea pregătirii tehnice este informarea şi documentarea asupra procedeelor tehnologice noi de producţie, utilajelor şi maşinilor moderne, ca şi asupra organizării ştiinţifice a muncii; Asociaţia trebuie să intensifice folosirea mijloacelor moderne de propagandă tehnică (filme, expoziţii, tipărituri etc) şi să organizeze o documentaţie tehnică cuprinzătoare pentru informarea inginerilor, tehnicienilor şi muncitorilor asupra tuturor problemelor ce-i interesează.

Publicaţiile Asociaţiei, Revistele şi gazeta Tehnica Nouă trebuie să dea cea mai mare atenţie promovării tehnicii înaintate, prezentînd-o în forme variate, punînd în dezbatere cele mai însemnate probleme ale dezvoltării producţiei socialiste, dînd soluţii care au cea mai bună justificare din punct de vedere tehnic şi economic, stimulînd şi influenţînd spiritul de creaţie al inginerilor şi tehnicienilor către obţinerea celor mai bune rezultate în producţie.

Pentru cuprinderea în întregime a sarcinilor ce revin Asociaţiei şi rezolvarea lor la un nivel corespunzător, este necesară dezvoltarea muncii de specialitate.

Centrul de greutate al activităţii Asociaţiei trebuie să fie în cercul A.S.I.T., care în strînsă legătură cu organele sindicale trebuie să-şi concentreze munca către studierea atentă şi generalizarea sistematică a experienţei înaintate a fruntaşilor în producţie, astfel încît să ajute marea masă a muncitorilor să se ridice la nivelul fruntaşilor.

Cercurile A.S.I.T. trebuie să sprijine colectivele întreprinderilor pentru introducerea pe scară largă a tehnicii noi şi a organizării superioare a producţiei, în deosebi prin folosirea rezervelor interne care duc nemijlocit la creşterea productivităţii muncii şi scăderea preţului de cost.

Filialele sînt datoare să conducă întreaga activitate a Asociaţiei din regiunea respectivă, îndrumînd secţiile de specialitate să pună în dezbatere problemele tehnico-ştiinţifice şi tehnico-economice ale producţiei, să stabilească concluzii şi să propună măsuri pentru aplicarea lor practică.

Secţiile de specialitate ale Consiliului Central A.S.I.T., ca organe de conducere a activităţii tehnico-ştiintifice, trebuie să orienteze munca inginerilor şi tehnicienilor ca şi a colectivelor de specialişti spre rezolvarea celor mai însemnate probleme ale ramurii respective, contribuind la promovarea cu răspundere a soluţiilor şi metodelor înaintate.

Biroul Consiliului Central să organizeze activitatea secţiilor de specialitate şi a comisiilor pentru problemele tehnico-economice şi să înfiinţeze noi comisii care să contribuie la dezbaterea unor probleme complexe, care nu pot fi rezolvate de o singură secţie.

Este necesar ca în activitatea Asociaţiei să se extindă acele forme de muncă care s-au verificat ca bune şi eficace şi anume: cercetarea situaţiei din întreprinderi pentru soluţionarea unor probleme ale producţiei, schimburi de experienţă cu întreprinderile ce folosesc tehnica nouă şi o organizare superioară a producţiei, şedinţe de comunicări ştiinţifice în colaborare cu Institutele de Cercetări şi de învăţămînt superior şi altele.

Pe baza experienţei cîştigate este necesar să se întărească legăturile de colaborare cu ministerele, Academia R.P.R., Institutele de Cercetări şi de învăţămînt superior şi **să se dea cea mai mare atenţie legăturilor de muncă cu sindicatele,** astfel încît să se ridice nivelul ştiinţific al activităţii, să se introducă în practică concluziile stabilite în cadrul Asociaţiei şi să se ducă acţiuni comune pentru studierea şi generalizarea metodelor şi experienţei înaintate.

Indeplinirea sarcinilor pe care le are Asociaţia depinde şi de activitatea financiară; cercurilor şi filialelor A.S.I.T. le revine sarcina de a intensifica munca de încasare a cotizaţiilor individuale, colective şi altor venituri locale, precum şi de a asigura îndeplinirea planului de abonamente la publicaţiile Asociaţiei.

Filialele trebuie să folosească astfel fondurile ce le au la dispoziţie, încît acestea să asigure rezolvarea sarcinilor tehnico-ştiinţifice din planul de muncă.

In vederea respectării prevederilor statutare, în acest an se vor organiza adunările generale ale cercurilor A.S.I.T. şi conferinţele subfilialelor şi filialelor. Pentru întărirea aportului pe care Asociaţia trebuie să-l aducă traducerii în viaţă a directivelor cu privire la cel de al doilea plan cincinal, este necesar să fie convocat cît mai curînd Congresul A.S.I.T.

Se însărcinează Biroul Consiliului Central A.S.I.T. să întocmească lucrările pentru convocarea Congresului. Pentru discutarea şi aprobarea planului privitor la pregătirea şi desfăşurarea Congresului se va convoca o şedinţă extraordinară a Consiliului Central al A.S.I.T.

Consiliul Central A.S.I.T. se adresează tuturor membrilor Asociaţiei din industrie şi agricultură, chemîndu-i să se alăture muncitorilor pentru ridicarea nivelului tehnic în toate ramurile economiei naţionale şi obţinerea unei creşteri considerabile a productivităţii muncii, astfel încît să fie traduse în viaţă Directivele celui de al doilea plan cincinal.

Uniţi în jurul partidului şi guvernului care conduc cu înţelepciune poporul în lupta pentru pace, bunăstare şi progres, să păşim cu încredere şi hotărîre în noul plan cincinal şi să facem din Asociaţia noastră un sprijin de nădejde pentru realizarea sarcinilor trasate de Congresul al II-lea al P.M.R. pentru viitorul fericit şi luminos al patriei noastre.

PRELUCRAREA PRODUSELOR EPUIZATE DIN REACTORUL NUCLEAR

Conf. I. DRIMUȘ și ing. D. CONIVER

În dorința de a permite cititorilor noștri o urmărire mai ușoară a articolelor care apar în ciclul „Probleme nucleare în industria chimică", vom reaminti în partea întîia a acestui articol cîteva noțiuni fundamentale.

1. In reactorul nuclear au loc numeroase reacții dintre care menționăm pe cele mai importante :

a) Un neutron lovește atomul ^{235}U. Acesta se fisionează eliberînd o mare cantitate de energie,

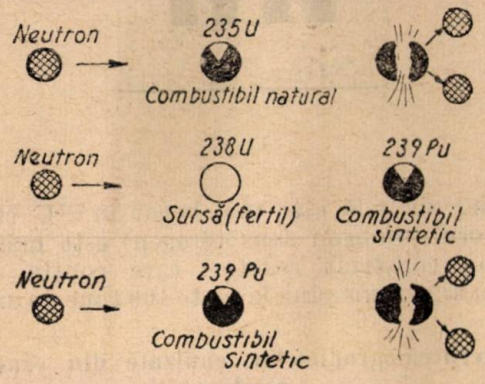


Fig. 1.

doi sau trei neutroni și doi atomi noi, avînd suma greutăților atomice 236 (fig. 1 și 2).

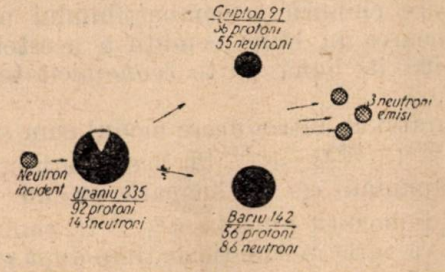


Fig. 2. Schemă didactică a uneia din numeroasele posibilități de fisionare a ^{235}U (în cripton și bariu : $91 + 142 + 3 - 1 = 235$).

^{235}U este un combustibil nuclear (fisil) natural.

b) Un neutron lovește atomul ^{238}U care absorbind neutronul se transformă în ^{239}Pu, în urma mai multor procese radioactive intermediare.

c) Lovind ^{239}Pu cu un neutron, acesta suferă o fisiune asemănătoare cu ^{235}U deci este tot un *combustibil nuclear* (fisil), însă sintetic.

^{238}U din care poate lua naștere un atom fisionabil se numește *sursă* (fertil).

2. *Reacția în lanț.* Presupunînd că într-un cub de ^{235}U un neutron lovește un atom, acesta se va fisiona, eliberînd doi neutroni, aceștia la rîndul lor vor provoca două fisiuni din care vor rezulta patru neutroni capabili să fisioneze patru noi atomi, etc. O reacție de acest gen este o reacție în lanț. Cînd reacția în lanț decurge nestînjenită și cu viteză mare, avem o explozie „nucleară" (fig. 3).

Dacă însă în compoziția cubului de ^{235}U avem

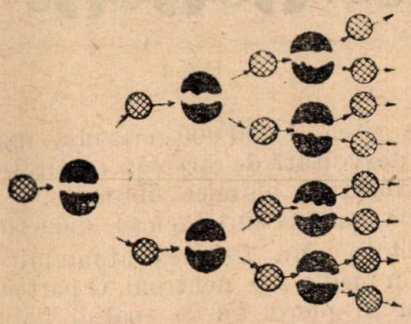


Fig. 3.

și anumite impurități care absorb neutronii, reacția este încetinită și chiar oprită.

3. Uraniul natural este un amestec de ^{238}U sursă (fertil) și ^{235}U (combustibil) în proporție de 139 la 1.

Să ne închipuim că avem un cub ideal de uraniu natural în care atomii de combustibil ^{235}U s-au așezat în ultimul rînd (fig. 4). Considerăm că în fiecare rînd sînt „n" atomi de uraniu.

Vom avea la început un număr de :

$139 \times n$ atomi de ^{238}U sursă și

$1 \times n$ atomi de ^{235}U combustibil natural.

Prin lovirea unui atom de combustibil se declanșează o reacție care are drept rezultat transformarea ^{235}U din rîndul 140 în energie și în $2 \times n$ atomi noi. Surplusul de neutroni a servit la transformarea sursei (^{238}U) într-un nou combustibil (^{239}Pu).

Rezultatul acestei prime transformări este :

$138 \times n$ atomi de ^{238}U sursă ;

$1 \times n$ atomi de ^{239}U combustibil sintetic și

$2 \times n$ atomi noi.

In faza următoare noul combustibil (^{239}Pu), sub impulsul unui singur neutron va reacționa ca mai sus, consumîndu-se încă un rînd și generînd un nou rînd de combustibil sintetic.

Reacția poate continua pînă la consumarea totală a uraniului. Energia astfel dezvoltată

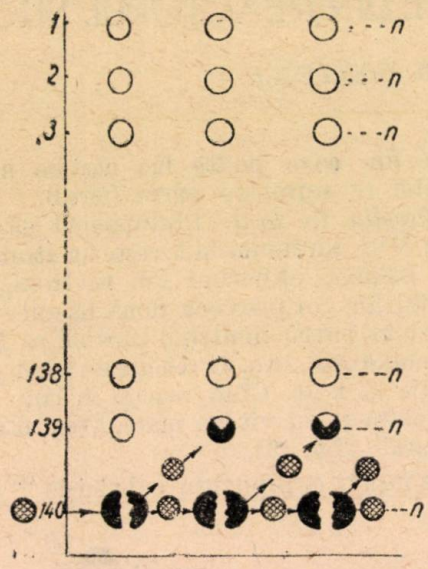


Fig. 4

este de circa 1 000 000 ori mai mare decît energia dezvoltată de aceeași cantitate de materie în reacțiile chimice obișnuite.

Cele de mai sus sînt exemple didactice-ideale. In realitate, din fisiunea atomului de ^{235}U rezultă în medie 2,5 neutroni. O parte din acești neutroni se pierd fie în spațiu, fie absorbiți fără folos de diferite impurități.

4. Există două feluri de neutroni: înceți și rapizi. Cei înceți sînt aceia care provoacă reacțiile susamintite. Transformarea celor rapizi în înceți este o condiție pentru funcționarea reactorilor nucleari. Incetinirea neutronilor se face cu grafit, apă grea sau beriliu.

5. Pe baza celor de mai sus, să vedem cum funcționează un reactor nuclear eterogen.

Uraniul sub formă de bare se introduce în cavitățile unei mase de grafit. Aici începe reacția în lanț. Reacția este moderată sau accelerată, introducînd în reactor mai mult sau mai puțin o bară de oțel cu bor care absoarbe surplusul de netroni. (fig. 5)

Căldura degajată se preia cu lichide de răcire (apă, Na topit...) și se pompează la uzina termoelectrică.

6. In reactoarele omogene se dizolvă sulfat sau azotat de uranil în apă grea sau chiar apă ordinară. Cînd această soluție trece de o anumită cantitate critică, începe reacția în lanț care poate fi reglată cu ajutorul unor bare de oțel cu bor, ori se autoreglează prin intrarea în fierbere puternică a soluției (în urma reacției) și debordare într-un vas (cu reflux). Astfel prin micșorarea cantității de lichid în vasul principal, sub cantitatea critică, reacția scade în intensitate ori chiar se oprește complet, dar reîncepe pe măsură ce surplusul de soluție revine din vasul de reflux.

7. Mărimea unei pile este în funcție de raportul ^{235}U/^{238}U din uraniul întrebuințat. Am văzut că în natură acest raport este de 1 : 139. Cu cît

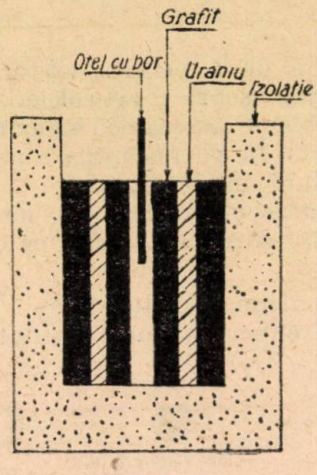


Fig. 5

uraniul din pilă este mai bogat în ^{235}U cu atît reactorul (omogen sau eterogen) este mai mic.

S-au construit reactori care conțin de la cîteva kilograme pînă la peste 100 tone de uraniu.

Prelucrarea produselor epuizate din reactorul nuclear

Aceste operațiuni sînt specific chimice și efectuarea lor intră în atribuțiile inginerilor chimiști.

Uzina nucleară trebuie să aibă o secție de prelucrare chimică a combustibilului nuclear. Funcționarea în bune condiții a acestei secții determină în bună parte economicitatea procesului.

S-a arătat în introducere modul cum se comportă ^{235}U, ^{238}U și ^{239}Pu în reactorul nuclear.

Presupunînd că se lucrează cu un uraniu natural îmbogățit pînă la 1% ^{235}U, compoziția barelor va varia în funcție de timp după graficul din fig. 6.

La sfîrșitul perioadei de reacție uraniul are următoarea compoziție:

^{238}U	98,18%
^{235}U	0,32%
^{239}Pu	0,53%
Produse de fisiune	0,97%

In momentul cînd amestecul atinge această compoziție, reacția se oprește pentru motivul că produsele de fisiune au ajuns să absoarbă

un număr aşa de mare de neutroni, încît întrerup reacţia în lanţ.

De asemenea, s-a arătat mai sus că prin fisiunea unui atom de combustibil rezultă de obicei

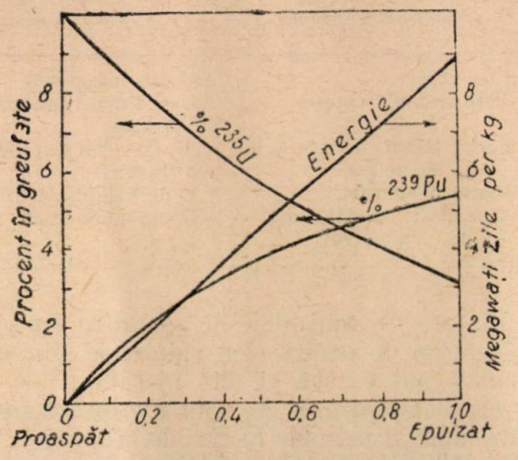


Fig. 6. Procent de combustibil convertit în produse de fisiune

doi atomi noi care au suma greutăţilor lor atomice şi a neutronilor eliberaţi, egală cu aceea a atomului din care au provenit.

Prin fisiunea ^{235}U se obţin numeroase elemente avînd greutatea atomică cuprinsă între

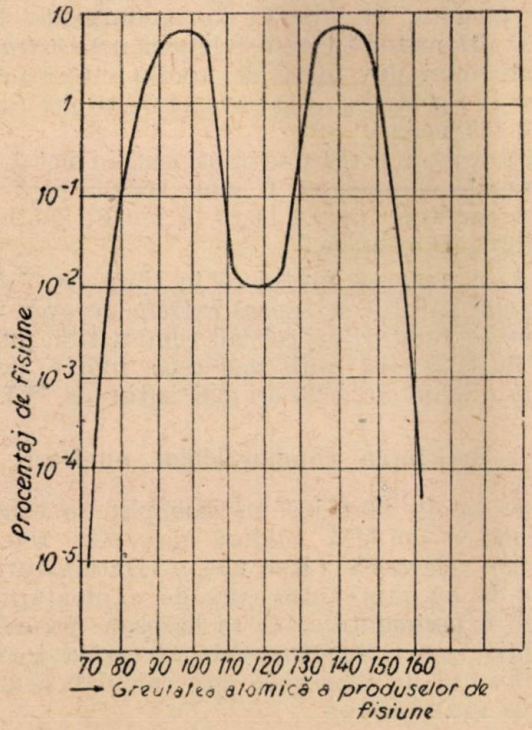


Fig. 7. Procentajul de fisiune a ^{235}U în neutroni lenţi în funcţie de masa fragmentelor. Se vede că fisiunea în particule cu masa egală (circa 115) este mult mai rară ca aceea în particule cu masa inegală.

72 şi 162, cu randamente care variază de la 6 — 0,0001%. Aceste elemente sînt radioactive şi imediat după formarea lor încep să se dezintegreze. Timpul lor de înjumătăţire variază de la fracţiuni de secundă la mai mult de un milion de ani.

In fig. 7 se arată randamentul în diferite elemente noi formate prin fisiunea ^{235}U.

Dăm cîteva exemple de perechi de elemente rezultate prin fisiunea ^{235}U: bariu/cripton; stronţiu/xenon; rubidiu/cesiu; iod/itriu; brom/lantan şi ceriu/selen.

Separarea unui amestec, care conţine o bună parte din sistemul periodic al elementelor, este una din cele mai grele probleme de chimie analitică.

In fig. 8 se arată legătura organică dintre reactorul nuclear producător de energie şi uzina

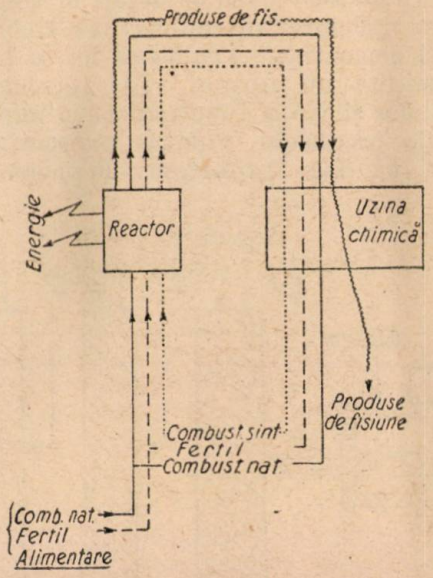


Fig. 8. Schemă principială a legăturii dintre reactorii şi uzina chimică de prelucrare a epuizatului din reactor.

chimică în care se face regenerarea combustibilului epuizat, prin îndepărtarea produselor de fisiune.

Majoritatea produselor de fisiune au un timp de înjumătăţire foarte scurt (pînă la cîteva ore).

O cantitate de 1 tonă uraniu care se descarcă din pilă după o funcţionare de 500 zile, are o activitate de mai bine de 2 000 000 curie (2 tone de Ra). Lăsînd acest uraniu să stea în repaos 70 zile, activitatea lui va scădea la circa 400 000 curie prin consumarea elementelor radioactive cu timp scurt de înjumătăţire. Cu radioactivitatea astfel scăzută uraniul iradiat se poate prelucra mult mai uşor.

Obiectivele acestei prelucrări sînt următoarele:

1. Recuperarea ^{239}Pu format şi rămas nefisionat.

2. Indepărtarea produselor care absorb neutronii, respectiv separarea unor izotopi valoroşi (de exemplu 137 Cs care este o sursă de raze gama).

Se dă mai jos un exemplu schematic de prelucrare a uraniului epuizat.

Barele de uraniu iradiat, după ce au stat cîteva săptămîni sau luni pentru a se „răci", sînt aduse prin mijloace telemecanice în uzina chimică de separare. Invelişul de aluminiu sau zirconiu al barelor se îndepărtează mecanic sau chimic. In cazul învelişului de aluminiu se atacă întîi barele cu NaOH care dizolvă aluminiul. In cazul învelişului de zirconiu, acesta rămîne nedizolvat în acidul azotic care atacă numai uraniul.

Barele de uraniu în greutate de 1 tonă, avînd 400 000 curie radioactivitate se tratează cu HNO_3 conc. într-un vas de circa 5 000 l. Acest vas trebuie izolat cu un blindaj de 120 cm grosime pentru a nu permite ieşirea razelor gama.

Oxizii de azot care se degajă în timpul reacţiei sînt şi ei puternic radioactivi şi trebuie absorbiţi şi depozitaţi. Aruncarea lor în atmosferă ar periclita nu numai viaţa personalului fabricii, dar şi viaţa locuitorilor din împrejurimi.

Intre produsele volatile radioactive, iodul ocupă un loc important. Reţinerea iodului

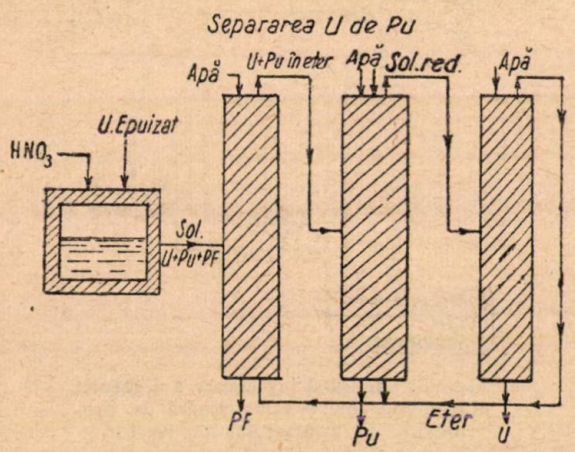


Fig. 9

din gaze se face prin trecerea acestora printr-un turn umplut cu azotat de argint. Astfel se reţine 99,9% din iod.

A se remarca faptul că chiar după golirea soluţiilor radioactive şi spălarea temeinică a reactorului, substanţele adsorbite de pereţii interiori emit o cantitate de raze gama aşa de mare, încît prescripţiunile nu îngăduie rămînerea fără blindaj în apropierea lor, mai mult de 5 minute pe zi.

In fig. 9 se prezintă o schemă principială de prelucrarea barelor de uraniu epuizat.

Tabela 1 cuprinde un număr de solvenţi utilizaţi în procesele de extracţie din industria nucleară.

Soluţia azotică se supune unui tratament cu eter etilic în vederea extragerii de U şi Pu hexavalent. In vederea separării U de Pu se utilizează pe de o parte solubilitatea mai mare în eter a unor compuşi de U, decît a celor de Pu şi pe de altă parte, uşurinţa mai mare de reducere a plutoniului hexavalent la tetravalent, cu hidroxilamină.

Tabela 1

Denumirea solventului	Pentru a separa:
Eter etilic	U din minereuri
Metil izobutil cetonă	U şi Pu de produsele de fisiune
Fosfat tributilic normal diluat cu petrol	U, Pu şi Th de produsele de fisiune
Eterul diizopropilic	U de produsele de fisiune
Acid dioctil pirofosforic diluat cu petrol	U din minereuri.

Inafară de metodele de separare cu ajutorul solvenţilor a produselor valoroase din uraniul iradiat mai există şi alte metode:

Prin precipitare. Această metodă a fost aplicată mult în primele lucrări de laborator. Astăzi are utilizări relativ restrînse în practică.

Schimbătorii de ioni au fost utilizaţi cu succes în laborator şi chiar în pilot. Se întrebuinţează în mare la decontaminarea apelor reziduale.

Distilarea fracţionată a fluorurilor permite separări relativ grosiere, dar cu anumite avantaje economice.

Procesele pirometalurgice ca de exemplu separarea plutoniului de uraniu prin volatilizare în vacuum, la 1680°C, dă randamente bune. O altă metodă pirometalurgică este *extragerea* plutoniului din masa de uraniu cu săruri topite (UF_4, $MgCl_2$...) sau cu metale topite (argint sau magneziu).

Sărurile de U şi Pu se transformă în metal. Operaţiunile chimice ar fi mult simplificate dacă reactoarele ar putea lucra în loc de metal, cu sărurile respective.

A se remarca faptul că în timp ce ^{235}U din uraniul natural se separă extrem de greu (prin difuzie a fluorurilor) celălalt combustibil nuclear ^{239}Pu se separă mult mai uşor, motiv pentru care este de circa 20 ori mai ieftin ca ^{235}U.

Reciclarea combustibililor nucleari

Se va da mai jos un exemplu de centrală ideală, cu 400 MW căldură, respectiv 100 MW putere electrică ($R = 25\%$). Datele care se vor da nu reprezintă cifre de exploatare sau cifre experimentale, ci se bazează pe calcule relativ sigure, efectuate de diverşi autori.

Bilanţul de materiale este calculat pentru o zi de funcţionare.

Varianta I. Uzina este alimentată cu uraniu natural, îmbogăţit cu ^{235}U pînă la 1%. Deci necesită o uzină de separarea izotopilor uraniului natural (fig. 10).

Varianta II. Uzina este alimentată cu uraniu natural care se îmbogăţeşte cu plutoniul separat din produsele de fisiune (fig. 11).

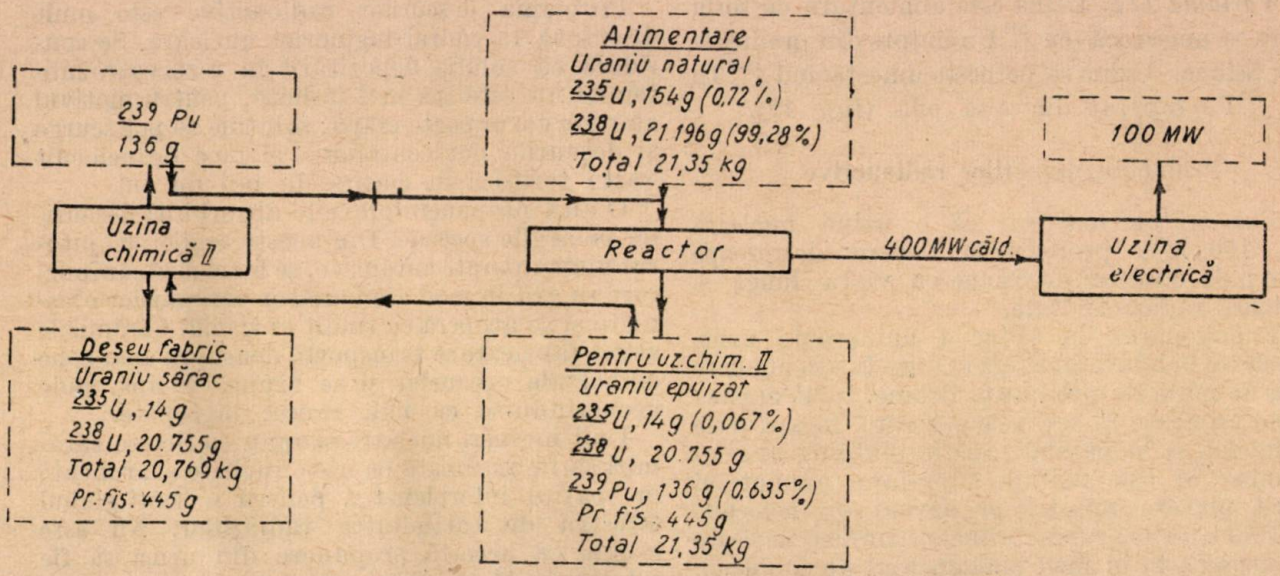


Fig. 10. Uzină nucleară complexă lucrînd cu uraniu îmbogățit în ^{235}U.

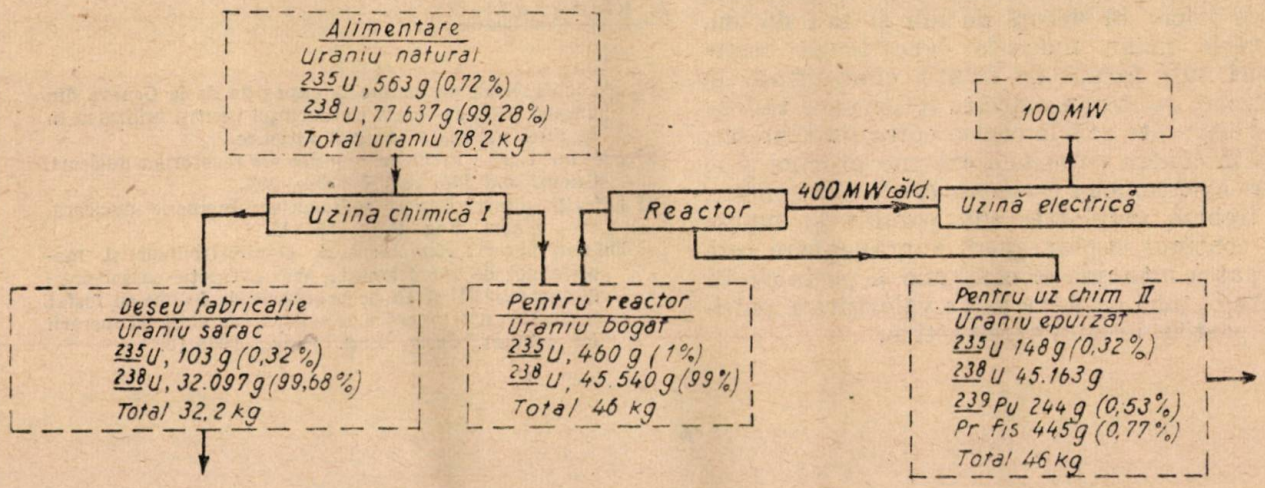


Fig. 11. Uzină nucleară complexă lucrînd cu recirculare de plutoniu.

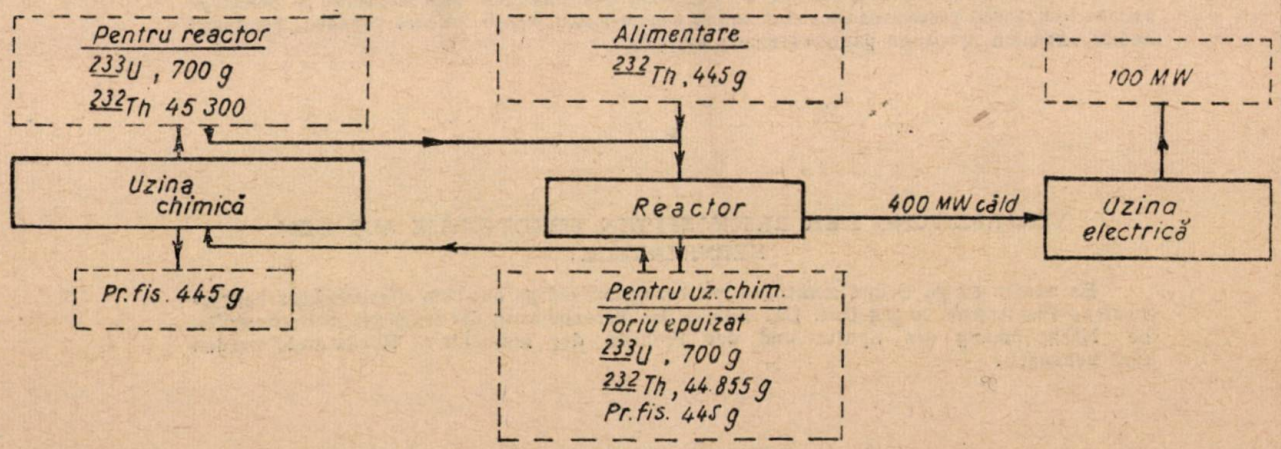


Fig. 12. Uzină nucleară complexă lucrînd cu toriu și recirculare de ^{235}U.

Varianta III. Uzina este alimentată cu toriu care se amestecă cu ^{233}U reîntors din produsele de fisiune. Uzina se porneşte amestecînd ^{232}Th cu ^{239}Pu separat din altă pilă (fig. 12).

Problema deşeurilor radioactive

S-a arătat mai sus că o uzină nucleară de 100 MW produce în fiecare zi aproape 500 g de produse de fisiune cu viaţă lungă şi intensă radioactivitate.

Funcţionarea în viitor a numeroase uzine nucleare în lumea întreagă ar duce la o acumulare aşa de mare de produse de fisiune, încît acestea fiind aruncate în aer (cele gazoase), în apă (cele solubile), şi în pămînt (cele insolubile), ar contamina în aşa măsură suprafaţa pămîntului încît planeta noastră ar deveni de nelocuit.

Problema deşeurilor uzinelor chimice nucleare se deosebeşte în mod fundamental de problema deşeurilor uzinelor chimice obişnuite, pentru motivul că deşeurile radioactive nu pot fi distruse prin metodele curente şi ele îşi păstrează efectul nociv în decurs de mii şi mii de ani. Actualele uzine nucleare depozitează aceste deşeuri sub formă de soluţii concentrate în rezervoare subterane. Aceste rezervoare trebuie să fie asigurate atît în contra coroziunii interne, cît şi în contra coroziunii externe precum şi în contra eventualelor accidente civile sau militare. Ele trebuie amplasate sub pămînt şi supuse unei continui supravegheri, supraveghere care s-ar putea întîmpla să continuie şi peste cîteva generaţii, pînă ce se va găsi o valorificare potrivită pentru deşeurile respective.

Problema deşeurilor radioactive este mult discutată în cadrul ingineriei nucleare. Se consideră că soluţia depozitării în rezervoare subterane nu este cea mai fericită, pentru motivul că rezervorul poate crăpa, soluţiile se pot scurge şi deşeurile pot contamina şi face de nelocuit vaste teritorii în decurs de mii de ani.

O altă propunere prevede absorbirea deşeurilor pe argile speciale. Din aceste argile, cu ajutorul unor aparate automate, se formează cărămizi care se ard în mod asemănător cărămizilor obişnuite şi se acoperă cu smalţ antiacid. Cărămizile astfel fabricate se transportă deasupra unor zone adînci ale oceanelor şi se aruncă în apă, unde acoperindu-se cu mîl, rămîn îngropate.

Unii ingineri nucleari propun ca aceste cărămizi să fie încărcate pe nişte rachete şi aruncate în spaţiul interplanetar pentru a scuti globul terestru de calamitatea radiaţiilor. Nu este exclus ca această propunere din urmă să fie soluţia justă în viitor.

Bibliografie:

[1] . . . : Materiale prezentate la expoziţia de la Geneva din august 1955 cu ocazia Conferinţei pentru utilizarea în scopuri paşnice a energiei atomice.

[2] *Fletcher I. M.* : Probleme chimice ale reactorilor nucleari, Chem. and Ind. 1953/30/790—794.

[3] Diferiţi autori: Deşeuri radioactive, Inginerie nucleară, etc., Chem. Eng. Prog. 1954/5.

[4] Diferiţi autori: Reprelucrarea combustibilului şi materialelor de îmbrăcăminte prin extracţie cu solvenţi, Separarea ^{233}U şi Th de produsele de fisiune cu fosfat tributilic. Alte procedee de separare în afara recuperării cu solvent. Chem. Eng. Prog., 1955/10.

★

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА

Резюме

Читателям дается ряд основных сведений, поясняющих происходящие в реакторе явления. Вкратце рассматривается принцип переработки отработанного топлива, рециркуляция физиля и проблема радиоактивных отходов.

★

VERARBEITUNG DER ERSCHOEPFTEN ERZEUGNISSE AUS DEM KERNREAKTOR

Es werden einige Grundkenntnisse mit bezug auf einige aus dem Kernreaktor hervorgerufene Phänomene angegeben. Das Prinzip der Verarbeitung des erschöpften Brennstoffs, die Nachs römung des Spalts und das Problem der radioaktiven Rückstände werden kurz behandelt.

UNELE PROBLEME TEHNICE ŞI ORGANIZATORICE ALE SECTORULUI DE CHIMIE ANORGANICĂ

Ing. T. SORIN

II.

Congresul al II-lea al Partidului a stabilit în mod precis locul pe care industria chimică îl ocupă în cadrul economiei noastre naţionale, datorită importantei baze de materii prime de care dispune, a bazei energetice creeate, creiării unei industrii de construcţii de maşini suficient de dezvoltate pentru a face faţă dezvoltării geometrice a industriei chimice, cadrelor calificate şi entuziaste, aşa cum a arătat tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej în raportul de activitate al Comitetului Central al P.M.R.

Faţă de sarcinile ce stau în faţa industriei chimice în cel de al doilea cincinal, problemele clorului se pun din ce în ce mai acut, dat fiind că dezvoltarea industriei chimice organice nu se poate face fără o bază puternică de clor.

In cele ce vor urma vom examina cîteva aspecte ale acestei industrii la noi în ţară.

Problemele clorului

Aşa cum este cunoscut, masivele noastre de sare Slănic, Dej, Ocnele Mari şi anumite camere din unele saline exploatate în prezent de la Praid, Ocna Mureş şi Cacica, avînd următoarele impurităţi, de exemplu :

$-CaSO_4$	0,388 %
$-CaCl_2$	0,188 %
$-MgCl_2$	0,101 %
$-Fe_2O_3/Al_2O_3$	0,106 %

îndreptăţesc în totul dezvoltarea industriei clorului în patria noastră.

Faţă de Republica Cehoslovacă şi Republica Populară Ungară, pentru a nu vorbi decît de unele ţări vecine, Republica Populară Romînă are această situaţie privilegiată.

Existenţa gazului metan, lipsit de sulf, a gazelor disponibile din rafinării, a produselor cocseriilor, obligă industria noastră chimică la o dezvoltare deosebită în acest domeniu.

Examinînd diagrama producţiei mondiale de clor, se observă o creştere deosebit de accentuată, în special începînd din 1950, creştere explicată prin avîntul deosebit luat de către industria maselor plastice, a detergenţilor, a insecticidelor, a hîrtiei şi celulozei. De aceea, industria clorului se înscrie ca una din principalele consumatoare de energie din lume. Acest consum trage după sine problema măririi cantităţii de energie electrică, problemă care se rezolvă în mod normal prin planul de electrificare ce se desfăşoară din plin în ţară, valorificîndu-se bogatele resurse naturale atît hidraulice, cît şi termice.

Faţă de condiţiile creeate în acest domeniu, sarcinile ce se pun în faţa noastră, se cer cît mai grabnic traduse în viaţă pentru realizarea unei producţii mărite de clor.

Celulele cu mercur, utilizate în ţările industriale avansate, care funcţionează în condiţii economice superioare, obţin randamente de curent între 94 şi 95%, cu densităţi de curent

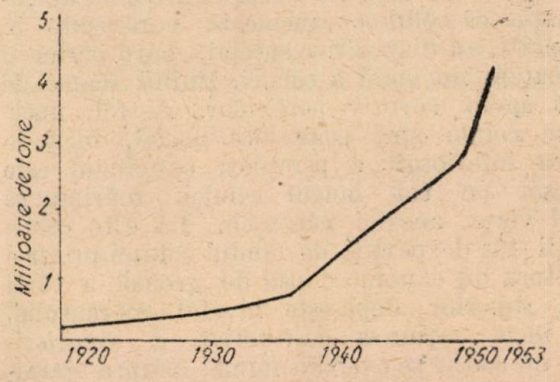


Fig. 1

la anod ce depăşesc 1500 A/cm², cu un consum de mercur între 0,2—0,5 kg/t sodă caustică. Ele dau un clor cu o concentraţie de 96—98%, hidrogenul fiind între 0,5—1% şi permit o exploatare intensă. Astăzi există în exploatare celule pînă la 40 000 A cu perspective de a ajunge pînă la 100 000 A. Fără îndoială că acest tip de celule iefteneşte apreciabil investiţia ; are însă un dezavantaj : voltajul creşte pe celulă, pe măsură ce amperajul creşte şi ajunge pînă la 4,8 V faţă de 4,2 V pentru o celulă ce se exploatează la 20 000 A. Formele celulelor, cît şi montajul lor se deosebesc ; celula cea mai răspîndită, vorbind de celulele cu mercur, este celula metalică, cu o lungime ce variază în genere între 7 şi 15 metri, căptuşită în general cu cauciuc, uneori cu ebonită, iar în cazuri cu totul speciale, cum ar fi cazul celulei fabricate de inginerul De Nora, celula este căptuşită cu plăci din materiale rezistente la clor, de tipul sienitului. In cazul acesta şi fundul celulei este căptuşit cu plăci.

Practic, indicii sînt sensibil egali, existînd avantaje şi dezavantaje pentru fiecare tip de celulă. De exemplu, se cunoaşte efectul negativ al stratului de hipoclorit de sodiu ce se formează ca o peliculă foarte subţire la suprafaţa mercurului. Locul unde acest strat atinge pereţii este

foarte puternic atacat în raport cu restul celulei.

La una din uzinele noastre s-a făcut o încercare deosebit de interesantă, acum 2 ani, cînd s-a construit o celulă metalică care corespundea perfect din punct de vedere constructiv, încercîndu-se a se proteja marginile printr-un strat de bachelită aplicat după o prealabilă decapare şi sablare, bachelita fiind supusă tratamentului termic normal, necesar obţinerii unei răşini stabile, ireversibile.

Pe atunci nu se cunoştea la noi existenţa şi efectul acestui strat de hipoclorit. S-a putut constata după o exploatare destul de scurtă, pe lîngă indici foarte buni care coincid cu indicii daţi de literatura mondială, că bachelita este tăiată la aceiaşi înălţime pe tot lungul celulei de o dungă foarte subţire, care nu a mai permis exploatarea ulterioară a celulei, din cauza atacului puternic al metalului prin această fantă, ducînd la excuamarea stratului de bachelită. Ulterior, acest fapt ne-a fost confirmat de informaţia că celulele cauciucate construite în alte părţi, au dispozitive speciale, care permit o exploatare normală a celulei, ţinînd seama de acest agent corosiv particular. Astfel, unele dintre celule sînt construite astfel, încît la partea inferioară a pereţilor, cauciucul este îngroşat pe tot lungul celulei, mărindu-se astfel viaţa acestei căptuşeli. La alte celule pereţii sînt despărţiţi de fundul celulei printr-o garnitură de cauciuc destul de groasă a cărei nivel superior depăşeşte nivelul mercurului, aşa încît acţiunea destructivă a hipocloritului de sodiu se exercită numai asupra garniturii, permiţînd o exploatare îndelungată a celulei, prin înlocuirea din timp în timp a garniturii, pereţii menţinîndu-se intacţi. Astfel s-a reuşit prelungirea vieţii unei celule cauciucate, de la 6 luni — maximum un an, la cinci ani.

Unele detalii tehnice, cum ar fi posibilitatea de manipulare a anozilor de grafit, sub sarcină, permit menţinerea unui voltaj acceptabil în exploatare.

Un dezavantaj care-l prezintă celulele de mare intensitate este faptul că o celulă scoasă din circuit, duce la o scădere simţitoare în producţie.

In afara celulelor cu mercur orizontale, s-au construit celule verticale, al căror avantaj principal este o mare economie de mercur, avînd în vedere că mercurul în circuit se reduce la un film subţire ce curge pe suprafaţa amalgamată a celulei.

Dezavantajul acestor celule este greutatea cu care se obţine un film perfect pe întreaga suprafaţă a celulei. Datorită acestui motiv, celulele verticale nu au decît un caracter experimental. In acelaşi sens se poate vorbi despre celule rotative, care cer un montaj deosebit de delicat în timpul exploatării, nereuşind însă a se păstra aceleaşi distanţe între discuri, datorită flexiunii axului, fapt care duce la scurt-circuitări. De asemenea, pînă în prezent, nu s-a reuşit etanşarea satisfăcătoare a acestora, dînd naştere la mari pierderi de mercur.

Fără îndoială că în urma perfecţionărilor ce vor avea loc în decursul timpului, dat fiind productivitatea foarte mare a acestui tip de celule, care reduce costul investiţiei pe metru pătrat, în special construcţiile, există multe şanse ca această celulă să devină baza viitoarelor instalaţii.

Trebuie să adăugăm că avantajul principal al celulelor cu mercur este obţinerea unei leşii foarte concentrate, care permite livrarea producţiei în cisterne, dacă beneficiarul poate utiliza în mod curent leşii de 50% sau poate da leşii de 70—75%, utilizîndu-se pilele verticale în două trepte, descompunerea amalgamului făcîndu-se cu abur. Astfel se elimină o instalaţie greoaie cum este aceea de evaporare obişnuită prin unul sau mai multe efecte.

Desigur că obţinerea leşiilor foarte concentrate nu are loc fără greutăţi obligînd filtrarea acestora prin filtre ceramice sau prin pînze de nichel pentru a opri particulele de grafit din descompunător.

In faţa celulelor cu mercur se ridică în mod hotărît celulele cu diafragmă, care graţie ultimilor perfecţionări se impun din ce în ce. Celula verticală cu diafragmă ondulată, de tipul Hooker S. 1, 2, 3 şi celule similare sînt exploatate cu intensităţi ce variază între 20 000—30 000 A, avînd avantajul de a nu utiliza un produs deficitar cum este mercurul.

Este sigur că soda obţinută ca atare, cere o instalaţie de concentrare masivă urmînd a mai fi purificată eventual cu amoniac în cazul utilizării în industria mătăsii artificiale.

Fără îndoială că depunerea diafragmei trebuie să se facă cu deosebită atenţie şi în condiţii bine determinate, pentru obţinerea unei porozităţi optime. De asemenea, trebuie să se urmărească colmatarea acesteia, pentru a se lua măsuri din timp.

Există posibilitatea, cel puţin în principiu, de a elimina actualele instalaţii de evaporare, care sînt aşa cum am arătat, deosebit de greoaie cu un raport cu totul nesatisfăcător între cantitatea de metal şi kg de produs, prin introducerea evaporării pînă la sodă topită, în două trepte, cu eliminarea intermediară a sărurilor, prin aparatele cu film căzător, care să fie confecţionate din fontă aliată cu nichel, evaporarea făcîndu-se şi cu ajutorul vidului. Acestei probleme merită să i se dea o atenţie deosebită, simplificînd în mod considerabil evaporarea, ieftinind investiţia şi dînd astfel un avantaj de netăgăduit instalaţiilor cu diafragmă.

In ceea ce ne priveşte pe noi, este necesar pentru moment să construim electroliza de ambele tipuri, dat find necesităţile de sodă caustică pură. Este necesar pe de altă parte ca

organele Comitetului de Stat al Planificării să oblige marii consumatori cum ar fi Viscoza, Ministerul Industriei Alimentare, Industria Săpunului, Industria Petrolului, să-şi adapteze instalaţiile de depozitare, utilizării leşiilor de 40—50% NaOH. Fără îndoială că Viscoza va primi şi în viitor o cantitate de sodă caustică solidă pentru a-şi menţine concentraţiile.

In tot cazul trebuie să se aibă în vedere necesitatea absolută a eliminării unor cheltuieli inutile, cum sînt : concentraţia avansată a sodei cu consum nejustificat de gaz metan, măriri de preţ de cost datorită amortismentelor pentru căldări, consum inutil de tablă pentru recipienţi, etc.

O problemă care ne stă în faţă este utilarea urgentă a tuturor uzinelor producătoare de clor cu ateliere de cauciucare, eliminînd astfel un import nejustificat.

Este necesar ca inginerii care îşi desfăşoară activitatea în uzinele cloro-sodice, să acorde acestei probleme o deosebită importanţă.

Unităţile de exploatare minieră trebuie, de asemenea, să acorde o atenţie deosebită salinelor cu o sare cît mai pură, în vederea eliminării epurărilor costisitoare.

Făcîndu-se calculul tehnico-economic, reiese că în actualele exploatări, preţul de cost este cu 80% mai ridicat decît într-o electroliză modernă, avînd indicii arătaţi în cursul acestui articol. Se impune ca o sarcină imediată pentru uzinele noastre producătoare de clor şi pentru tehnicienii din institutele de proiectare şi cercetare să se dea soluţia intermediară pentru o mai bună purificare a saramurii, fapt care va duce la o recuperare apreciabilă a clorului (15—20%), la îmbunătăţirea concentraţiei clorului care va permite randamente superioare de lichefiere şi încă o recuperare apreciabilă de clor, la îmbunătăţirea considerabilă a consumului de electrozi, prin eliminarea cloraţilor şi hipocloriţilor din saramură. Aceste metode vor duce şi la o scădere a consumului de mercur, cu mult ridicat în momentul actual.

Fără îndoială că redresorii rotativi de curent continuu, cu contacte mecanice, reprezintă pentru moment maşinile cele mai perfecţionate de curent, avînd randamente foarte ridicate de circa 95%. Totuşi aceste maşini au şi un dezavantaj mare, prin faptul că sînt deosebit de sensibile, dereglîndu-se cu uşurinţă; ele cer un material automat de protecţie deosebit de eficace şi personal de deservire de înaltă calificare.

Actualii convertizori rotativi utilizaţi în uzinele noastre, au un randament mai scăzut, de circa 80%, dar sînt maşini foarte robuste, care au dat rezultate satisfăcătoare pînă în prezent. Acest lucru ne îndreptăţeşte să arătăm că pe lîngă electrolizele de ultimul tip ce se vor construi în al II-lea cincinal în R.P.R., vechile electrolize îmbunătăţite vor avea încă destulă vreme un cuvînt de spus.

Sarcinile deosebit de mari ce stau în faţa sectorului chimic, sarcini de onoare, cer produse în cantitate din ce în ce mai mare şi nu permit lipsa nici unui kilogram de clor, produs de bază prin excelenţă.

★

ТЕХНИЧЕСКИЕ И ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ ПРОБЛЕМЫ СЕКТОРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Резюме

Автор разбирает ряд проблем, выдвигаемых перед неорганическим сектором химической промышленности в связи с директивами II-го Конгресса партии, имевшего место в декабре 1955 г.

Статья подробно анализирует возможности увеличения хлоро-содовой продукции.

★

EINIGE TEHNISCHE UND ORGANISATORISCHE PROBLEME DER ANORGANISCHEN INDUSTRIE (II)

Der Verfasser erläutert die Aufgaben der chemischen Industrie im zweitem Fünfjahresplan, und zwar hauptsächlich verschiedene Elektrolysezellen der Chlorindustrie betreffend.

PRODUCTIVITATEA COMPRESOARELOR IN RAPORT CU CONCENTRAȚIA CO_2 DIN GAZE (IN FABRICAȚIA SODEI CALCINATE)

Ing. A. BUDA și ing. VALERIA IONESCU

de la Uzinele de Produse Sodice nr. 2

In procesul amoniacal de fabricarea sodei calcinate, compresoarele sînt utilaje de bază, cărora trebuie să li se dea atenția cuvenită.

Funcționarea compresoarelor în condiții tehnice normale, are influență pozitivă asupra procesului de carbonatare și invers.

Tinînd seama de volumul de gaze folosite în fabricație, este necesar să se urmărească realizarea unei cît mai mari productivități a compresoarelor, care se poate exprima în produs finit per 24 ore.

Asupra productivității, influență hotărîtoare are concentrația gazelor aspirate de compresor.

Prin creșterea concentrației CO_2 din gaze, se mărește simțitor viteza de reacție din coloane și productivitatea pe suprafața de aparat (sau productivitatea compresorului), ca urmare a acestui fapt are loc o micșorare a pierderilor de amoniac și creșterea indicelui de utilizare a sodiului din clorura de sodiu.

Productivitatea compresoarelor se poate urmări după concentrația CO_2 din gaze. Astfel, prin creșterea concentrației gazelor care se primesc de la cuptoarele de var, cu un procent, adică de la 33% CO_2 la 34% CO_2, se poate observa creșterea productivității compresoarelor.

Dacă socotim concentrația gazelor ce vin de la calcinare de 80% CO_2, iar din cantitatea de gaze intrate în producție 60% se primesc de la cuptoarele de var și 40% de la calcinare, se poate face următorul calcul:

1. La 100 kg CO_2 intrat la coloanele de precipitare, volumul gazului cu concentrația de 33% CO_2 se stabilește astfel:

$$\frac{V_1 \cdot 100 \cdot 22{,}4}{C_1 \cdot M} = \frac{60 \cdot 100 \cdot 22{,}4}{33 \cdot 44} = 92{,}7 \text{ m}^3$$

în care:

V_1 este cantitatea de gaz ce vine de la cuptoarele de var în %;
C_1 — concentrația gazului în %;
M — greutatea moleculară a bioxidului de carbon.

2. Volumul gazului de la calcinare la 100 kg CO_2 intrat la coloanele de precipitare, se stabilește conform formulei următoare:

$$\frac{V_2 \cdot 100 \cdot 22{,}4}{C_2 \cdot M} = \frac{40 \cdot 100 \cdot 22{,}4}{80 \cdot 44} = 25{,}45 \text{ m}^3.$$

3. Concentrația medie a gazului va fi:

$$\frac{100 \cdot 100 \cdot 22{,}4}{44} : (92{,}7 + 25{,}45) = 43{,}09\%.$$

4. Prin mărirea concentrației gazului de la cuptorul de var cu 1%, volumul va deveni:

$$\frac{V_1 \cdot 100 \cdot 22{,}4}{C_1 \cdot M} = \frac{60 \cdot 100 \cdot 22{,}4}{34 \cdot 44} = 89{,}84 \text{ m}^3,$$

iar volumul gazului de la calcinare nu se schimbă.

Concentrația medie a gazului se stabilește astfel:

$$\frac{100 \cdot 100 \cdot 22{,}4}{44} = \frac{60 \cdot 100 \cdot 22{,}4}{34 \cdot 44} = 44{,}1\%.$$

5. Ca rezultat al creșterii concentrației medii a gazului productivitatea compresorului crește și ea:

$$\frac{(44{,}1 - 43{,}09)\ 100}{43{,}09} = 2{,}34\%$$

pe lîngă aceasta, ca urmare a măririi concentrației CO_2 în gazul de la cuptorul de var, cantitatea de CO_2 comprimat de compresor față de aceiași cantitate în volum de CO_2 ce se absoarbe în coloanele de precipitare, se micșorează.

De asemenea, are loc o micșorare a pierderilor de amoniac din coloane și creșterea productivității compresorului cu aproximativ 3%. Astfel la o producție de 1000 t sodă calcinată în 24 ore, se poate stabili o cantitate de 30 t în plus, în urma creșterii concentrației bioxidului de carbon, ceea ce reprezintă creșterea productivității compresorului cu 3% față de creșterea concentrației în CO_2 din gazul de la cuptorul de var cu 1%.

Din calculul de mai sus reiese influența concentrației bioxidului de carbon din gazele ce se debitează coloanelor, asupra productivității compresoarelor.

Avînd în vedere că volumul gazelor de la cuptoarele de var reprezintă 60% din volumul total de gaze primit de la compresor, va trebui urmărită cu toată atenția obținerea permanentă a unei concentrații în CO_2 din gazele cuptoarelor de var cît mai ridicată.

Bibliografie:

[1] *Goldstein R.*: Fabricarea sodei, 1934.
[2] *Goldstein R.*: Fabricarea sodei, 1940.
[3] *Pustirev G.I.*: Fabricarea sodei, 1947.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ КОМПРЕССОРОВ И КОНЦЕНТРАЦИЕЙ CO_2 В ГАЗАХ

В рамках данной статьи авторы рассматривают возможность повышения производительности компрессоров путем увеличения концентрации CO_2 в газе.

LEISTUNG DER KOMPRESSOREN IM VERHAELTNIS MIT DER CO_2-KONZENTRATION DER GASE

In diesem Artikel befassen sich die Verfasser mit der Verbesserung der Produktivität der Kompressoren, durch die Erhöhung der CO_2-Konzentration in den Gasmischungen.

ALUVIUNILE CU ILMENIT ŞI ZIRCON, NOI SURSE DE MATERII PRIME PENTRU INDUSTRIA PRODUSELOR DE TITAN

O. MAIERU şi ing. C. SUPERCEANU

In cadrul cercetărilor efectuate asupra aluviunilor din Carpaţii Meridionali, în vederea identificării metalelor utile, cercetările noastre au pus în evidenţă depozite importante de nisipuri cu conţinut de minerale de titan şi de zirconiu.

Intrucît aceste aluviuni pot deveni o sursă importantă de titan pentru industria chimico-metalurgică, considerăm util de a semnala şi a descrie pe scurt, caracteristicile chimice, mineralogice şi rezultatele încercărilor preliminare de concentrare ale elementelor valorificabile din masa acestor materiale.

Cursurile de apă ce izvoresc din masivul cristalin al Făgăraşului traversează zona de gneise granitice de pe versantul sudic al masivului aluviunile provenind prin dezagregarea şi transportul acestor roci.

Mineralele metalice (şi utile) sînt reprezentate prin ilmenit, zircon, magnetit, rutil şi apatit. In zona studiată conţinutul în minerale metalice al aluviunilor este de aproximativ 3%.

Mineralele constitutive ce alcătuiesc masa principală a depozitelor sînt reprezentate prin cuarţ, granaţi (almandin, pirop şi spesartin), disten, staurolit, feldspat, biotit, hornblendă şi muscovit.

Ilmenitul ($FeTiO_3$) este mineralul metalic predominant; formează granule şi cristale tabulare rotunjite, de 0,3—1 mm. In multe cazuri s-au mai putut observa forme romboedrice (1011) precum şi macle. Granulele apar în general libere, iar cînd sînt asociate, se află în paragenează cu cuarţul, hornblenda, feldspaţii, distenul şi staurolitul. Analiza spectrografică a pus în evidenţă Mn, Mg, Al precum şi urme de V. Conţinutul în titan al concentratelor în medii dense a fost ridicat pînă la 27,15% Ti în raport cu conţinutul de 31,6% Ti, al ilmenitului pur.

Zirconul ($ZrSiO_4$), care apare în cantităţi demne de interes (în concentrate), se prezintă sub formă de incluziuni idiomorfe şi hipidiomorfe, cu diametru de 0,05—0,2 mm, în cuarţ, granaţi, disten şi biotit. Apare şi liber (fig. 1). Habitusul cristalelor este columnar scurt, formele predominante fiind (100) (110) (111) şi (101), analog incluziunilor de zircon din granite şi alte roci eruptive. Are culoare albă şi uşor rozacee. Incluziunile din biotit prezintă aureole policroice, în cele de granat sau disten lipseşte acest fenomen. Prin analiza spectrografică a cîtorva cristale separate din zircon, s-au identificat toate elementele ce însoţesc (izomorf) zirconiul şi anume Hf (prin tripletul 2861, 2861,7 şi 2866,4 Å), La (3245,1 şi 3337,5 Å), Y (3246,3 Å) precum şi cantităţi minimale de alte elemente.

Conţinutul în zircon al aluvinilor naturale este redus (de ordinul g/t); în schimb, în concentratele în medii dense zirconiul se concentrează pînă la fracţiuni de procent (tabela 1).

Magnetitul (Fe_3O_4) apare subordonat ilmenitului şi formează cristale mici octaedrice (0,1—0,5 mm), nefiind în general asociat cu alte minerale.

Rutilul (TiO_2), de asemenea, apare rar, sub formă de granule mici roşii-brune şi cristale prismatice rotunjite de 0,06—0,2 mm. Excepţional se întîlnesc macle şi particule de 0,6—1 mm. Sporadic apare asociat cu cuarţul, distenul şi staurolitul. Cristale aciculare (sagenit) în cuarţ şi în biotit se întîlnesc rar.

Analiza spectrografică a cîtorva cristale selectionate la microscopul binocular a stabiliprezenţa staniului (prin liniile caracteristice de 3175 şi 3034,1 Å) şi a niobului (Nb 2883,2, 2910,7 şi 2911,7 Å). Conţinuturile în staniu şi niobiu au importanţă pur geochimică, fiind cauzate de posibilităţile de substituţie ce există în sistemul Ti_3O_6—$FeNb_2O_6$—Sn_3O_6.

Apatitul $Ca_5(F,Cl)(PO_4)_3$ se întîlneşte accidental sub formă de cristale prismatice rotunjite, verzui şi gălbui de 0,1—0,5 mm. Este asociat cu elemente granitice: cuarţ, feldspat, mică, zircon şi uneori cu hornblendă.

Granaţii, sînt frecvenţi în aluviuni şi abundenţi în concentrate; fiind reprezentaţi prin termeni almandin $Al_2Ca_3(SiO_4)_3$, pirop $Al_2Mg_3(SiO_4)_3$ şi spesartin $Mn_3(Al,Fe)_2(SiO_4)_3$.

Predomină almandinul, care are o frumoasă culoare roză şi roşie-violacee; datorită durităţii îşi păstrează în multe cazuri formele dodecaedrice romboidale. (110). Granulele au 0,5—2 mm. Granaţii conţin incluziuni de zircon şi minerale metalice.

In cazul unei eventuale valorificări a mineralelor de titan, granaţii ar putea fi utilizaţi ca abrasiv, avînd duritatea apropiată de 7. In afară de mineralele enumerate, s-au mai observat şi minerale rare, a căror conturare mineralogică precisă necesită studii spectrografice mai îndelungate, a căror rezultate le vom publica într-o viitoare comunicare.

Mineralele comune ale tuturor aluviunilor care sînt prezente în cantităţi mari şi în cazul de faţă, cuarţul, feldspaţii, micele, hornblenda,

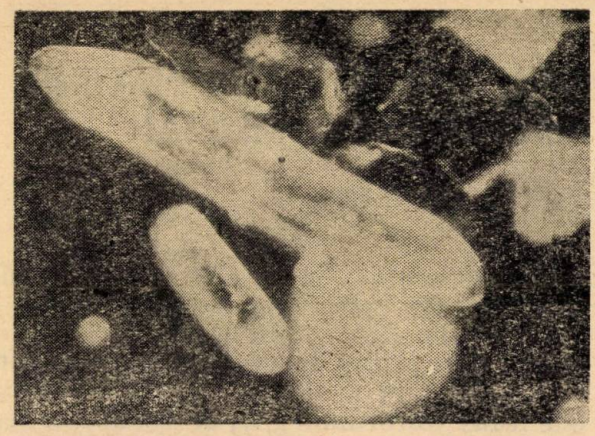


Fig. 1. Cristale prismatice alungite de zircon (alb) cu feţele (110) bine dezvoltate. In partea superioară a figurii, granule negre de ilmenit. — Mărire 200 ori.

Fig. 2. Cristale idiomorfe tipice de zircon cu formele (100) (110) şi (111) intacte asociate cu granule de ilmenit (negru) şi almandin (alb) — Mărire 150 ori.

Fig. 3. Concentrat de zircon-ilmenit. Se remarcă cristale idiomorfe alungite (prismatice) de zircon şi granule negre de ilmenit — (*r* = rutil) — Mărire 80 ori.

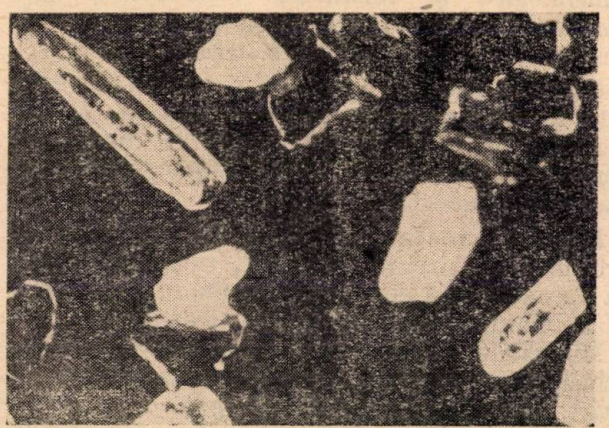


Fig. 4. Cristal acicular de zircon, granule de almandin (alb) şi ilmenit (negru). — Mărire 200 ori.

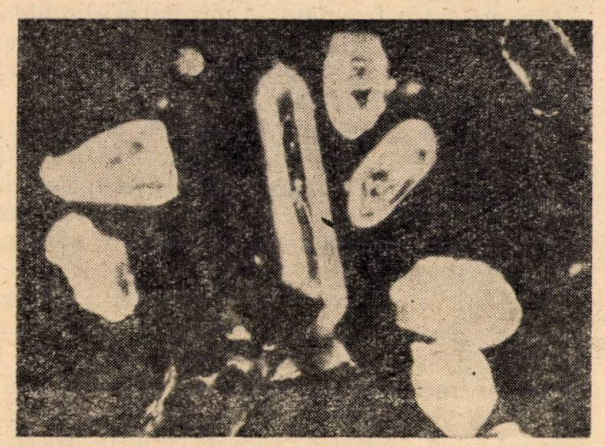


Fig. 5. Cristal prismatic de zircon cu feţele (110) foarte bine dezvoltate; alb = almandin şi disten; negru = ilmenit — Mărire 150 ori.

Fig. 6. Cristal de zircon cu incluziuni de minerale rare. Alb = almandin; negru = ilmenit. — Mărire 300 ori.

distenul şi staurolitul, formează o masă nisipoasă cu granulaţie între 0,5—4 mm, cu puţine intercalaţii de pietriş.

Incercări de concentrare

Călăuziţi de metodele de concentrare ale elementelor grele din aluviuni, care se efectuează astăzi pe scară intensă în alte ţări (URSS şi S.U.A.) a elementelor Ti, Zr, Sn, Nb, etc, prin hidrociclonare, separare în medii dense etc, am efectuat cîteva încercări de concentrare asupra materialului nisipos găsit de noi.

Aceste încercări preliminare au constat în concentrarea în lichid dens de K_2HgJ_4 (gr. spec. 3,2) pe cale statică a aluviunilor. Prin acest procedeu majoritatea componenţilor cu gr. sp. < 3 (cuarţ, feldspat, etc) au fost eliminate obţinîndu-se diferite concentrate cu conţinuturi de 17—27% Ti şi 0,3—0,4% Zr, a căror analiză o dăm în tabela 1.

Bineînţeles că la instalaţiile industriale de concentrare în medii dense nu se utilizează complexul mercuric (K_2HgJ_4), ci suspensii de ferosiliciu, magnetit, plumb atomizat (dispersat), etc.

Tabela 1

Rezultatele încercărilor preliminare de concentrare a titanului din aluviunile cercetate

Compoziţia chimică / Concentrate	Ti %	Zr %	Zircon $kgZrSiO_4/m^3$	Fe %	Mn %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	CaO %	P_2O_5 %
Concentratul I (în medii dense) gr. sp. > 3,2	27,15	0,40	24	24,62	2,05	17,16	8,62	3,85	0,76
Concentratul II (în medii dense) gr. sp > 3	22,86	0,31	20	21,40	1,65	23,12	9,68	4,12	0,70
Concentratul III (obţinut prin separare hidrogravitică)	17,20	0,01	0,5	24,15	1,46	26,90	10,15	4,56	0,65

Concluzii

Prezentul referat semnalează prezenţa unei noi surse de materii prime, necesară industriei chimice a produselor de titan, reprezentată prin aluviuni nisipoase cu circa 3% minerale metalice. 1% TiO_3 Avînd în vedere că pe versantul nordic al Făgăraşului şi în Sebeş s-au identificat aluviuni asemenătoare — iar importanţa actuală a titanului şi zirconului numai este necesară de subliniat — am executat cîteva încercări de concentrare în laborator care au dus la produse cu 17—27% Ti şi 0,3—0,4% Zr.

Cum aceste aluviuni reprezintă un material mărunţit, pentru valorificarea lui este necesară numai o sortare granulometrică, urmată de o concentrare prin hidrociclonare sau medii dense. Randamentul şi economicitatea metodei de concentrare a acestor materii prime va fi hotărîtoare pentru valorificarea lor.

Bibliografie:

[1] *Berg G.*: Vork u. Geoch. d. min. Rohstoffe 1934.
[2] *Betehtin A. G.*: Mineralogia, Moscova, 1950.
[3] *Remy H.*: Lehrb. d. anorg. Chem, 1953.

★

ИЛЬМЕНИТОВЫЕ И ЦИРКОНОВЫЕ АЛЛЮВИИ—НОВЫЙ ИСТОЧНИК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТИТАНА

В статье авторы отмечают новый источник сырья для химической промышленности, вырабатывающей титан, представленный аллювиями в Фагарашских горах. Полезными минералами являются ильменит, цирконий и гранаты. Обогащение в плотных средах дало продукты содержащие 17—24% Ti и 0,3—0,4 Zr.

Авторы рекомендуют для обогащения применение гидроциклонов или плотных сред.

★

SEIFEN MIT TITANEISEN UND ZIRKON, NEUE ROHSTOFFQUELLE FÜR DIE INDUSTRIE DER TITANERZEUGNISSE

Die Verfasser beschreiben im gegenwärtigen Artikel eine neue Rohstoffquelle für die chemische Titanindustrie, die im Gebiete Făgăraş liegt.

Die verwendbaren metallischen Minerale sind das Titaneisen, das Zirkon und die Granaten. Die Konzentration in dichten Medien gab Erzeugnisse mit 17—27% Ti und 0,3—0,4% Zr. Die Verfasser empfehlen die Konzentration durch Hydrocyclonierung oder dichten Medien vorzunehmen.

CONTRIBUȚIE LA CALCULUL REACTORILOR.

Ing. E. RUCKENSTEIN

In această lucrare vom da o soluție aproximativă următoarei probleme de transport de căldură : Un fluid S_1 în care se petrece o transformare și care îndeplinește condițiile :

1) nu schimbă materie cu exteriorul,

2) temperatura sa t și concentrațiile diverșilor componenți nu depind de coordonatele de poziție,

schimbă căldură cu un fluid S_2 care curge cu debit constant printr-un fascicol de țevi sau serpentin împlîntat în S_1, curgerea sa fiind turbulentă. Această problemă se pune în legătură cu proiectarea vaselor de reacție. Scopul prezentei lucrări este o expunere de sinteză a rezultatelor obținute de autor în [1] și [2] în legătură cu problema menționată. In literatura care mi-a fost accesibilă nu am găsit soluționată această problemă.

I. Stabilirea ecuațiilor

Dacă sistemul S_1 este menținut la presiune constantă, cantitatea de căldură primită în timpul $\mathrm{d}\theta$ este dată de ecuația

$$dQ_1 = \left(\sum_i n_i c'_{p,i} \frac{dt}{d\theta} - r_{p,t} \frac{d\xi}{d\theta} \right) d\theta \equiv$$

$$\equiv \left(n c'_p \frac{dt}{d\theta} - r_{p,t} \frac{d\xi}{d\theta} \right) d\theta, \qquad (1)$$

dQ_1 fiind o cantitate infinitezimală de căldură dată sistemului S_1; n_i — numărul de moli de component i; $c'_{p,i}$ — căldura specifică parțial molară a componentului i la presiune și grad de avansare constante; ξ — gradul de avansare a reacției chimice[1]); n — numărul total de moli și $r_{p,t}$ — căldura de reacție la presiune și temperatură constantă.

Pentru o transformare la volum constant trebuie să introducem în (1) în locul lui $c'_{p,i}$, c'_p și $r_{p,t}$ mărimile $c'_{v,i}$ c_v' și $r_{v,t}$ definite la volum constant.

In cele ce urmează vom neglija cantitatea de căldură acumulată în pereții țevilor și vom presupune că vasul, în care se găsește S_1, este perfect izolat.

Dacă dQ_2 este o cantitate de căldură dată sistemului S_2 în unitatea de timp, într-un element de lungime dx,

$$\mathrm{d}Q_1 + \mathrm{d}\theta \int_0^{\beta} dQ_2 = 0$$

$$\beta = \begin{cases} u_m\theta & \theta < \dfrac{l}{u_m}, \\ l & \theta \geqslant \dfrac{l}{u_m} \end{cases}$$

l fiind lungimea acelei porțiuni dintr-un tub prin care se face schimbul de căldură și u_m — viteza medie a fluidului S_2. Dacă sînt mai multe tuburi vom admite că l este același pentru toate. Cele două valori pe care le capătă β se datoresc presupunerii că sistemul S_2 pătrunde în țevile vasului de reacție la momentul $\theta = 0$.

Insă

$$\mathrm{d}Q_2 = Ks\,(t - T)\,\mathrm{d}x, \qquad (3)$$

K fiind coeficientul total de transmitere, s-perimetrul tuturor țevilor, T-temperatura sistemului S_2 și x — distanța la locul de intrare a sistemului S_2 în vasul de reacție.

Prin urmare,

$$-n c'_p \frac{dt}{d\theta} + r_{p,t} \frac{d\xi}{d\theta} = \int_0^{\beta} Ks\,(t - T)\,\mathrm{d}x. \qquad (4)$$

Temperatura T satisface, pe de altă parte, următoarea ecuație cu derivate parțiale :

$$\gamma S c_p \frac{\partial T}{\partial \theta} + G c_p \frac{\partial T}{\partial x} = Ks\,(t - T), \qquad (5)$$

γ fiind greutatea specifică a sistemului S_2, c_p — căldura sa specifică, S — secțiunea tuturor țevilor și G — debitul gravimetric. Modul în care se poate stabili ecuația (5) a fost arătat deja de autor în această revistă [4].

In cele ce urmează vom înlocui pe K, γ, c_p, c'_p, n, $r_{p,t}$ cu valori medii și vom calcula și constanta de viteză de reacție la o temperatură medie [2]).

---

[1]) Reamintim că gradul de avansare a reacției chimice se definește prin [3]:

$$\frac{d\xi}{d\theta} = \frac{1}{\nu_1} \frac{dn_1}{d\theta} = \frac{1}{\nu_2} \frac{dn_2}{d\theta} = \ldots = \frac{1}{\nu_m} \frac{dn_m}{d\theta},$$

ν_i fiind coeficientul stoechiometric al componentului i, socotit pozitiv dacă componentul rezultă din reacție și negativ în cazul contrar.

[2]) Calcularea constantei de viteză de reacție la o temperatură medie limitează destul de mult valabilitatea rezultatului nostru. Luarea în considerație a dependenței de temperatură a constantei de viteză de reacție conduce însă la dificultăți matematice foarte mari.

Dacă introducem variabilele nedimensionale

$$\theta^* \equiv \frac{\theta}{\tau} \quad \text{şi} \quad x^* \equiv \frac{x}{\varkappa},$$

unde

$$\tau \equiv \frac{\gamma S c_p}{Ks} \quad \text{şi} \quad \varkappa \equiv \frac{Gc_p}{Ks}$$

şi notăm

$$M \equiv \frac{n c_p'}{Ks\,\varkappa\tau}, \quad N \equiv \frac{r_{p.t}}{Ks\,\varkappa\tau} \quad \text{şi} \quad l^* = \frac{l}{\varkappa},$$

ecuaţiile (4) şi (5) devin

$$\frac{\partial T}{\partial \theta^*} + \frac{\partial T}{\partial x^*} = t - T \tag{6}$$

şi

$$-M\frac{dt}{d\theta^*} + N\frac{d\xi}{d\theta^*} = \int_0^{\beta^*} (t - T)\,dx^*$$

$$\beta^* = \begin{cases} \theta^* & \theta^* < l^* \\ l^* & \theta^* \geqslant l^*. \end{cases} \tag{7}$$

Vom transforma sistemul de ecuaţii format din (6) şi (7) într-un sistem de ecuaţii în care nu mai apar derivate parţiale, folosind în acest scop schimbarea de variabilă

$$\eta = \theta^* - x^*, \quad \theta^{**} = \theta^*. \tag{8}$$

Ecuaţia (6) se transformă în ecuaţia

$$\frac{\partial T}{\partial \theta^{**}} + T = t, \tag{9}$$

a cărei soluţie generală este

$$T = e^{-\theta^{**}}\left(C + \int e^{\theta^{**}} t\,d\theta^{**}\right), \tag{10}$$

C fiind funcţie de η.

Considerînd că pentru $x = 0$

$$T = T_0 = \text{const.}, \tag{11}$$

avem

$$C(\theta^*) = T_0 e^{\theta^*} - \int^{\theta^*} e^{\theta^*} t\,d\theta^*$$

şi deci

$$C(\eta) = T_0 e^{\eta} - \int^{\eta} e^{\mu} t(\mu)\,d\mu. \tag{12}$$

Prin urmare,

$$T = e^{-\theta^*}\left(T_0 e^{\theta^* - x^*} + \int_{\theta^* - x^*}^{\theta^*} e^{\mu} t(\mu)\,d\mu\right). \tag{13}$$

Avem deci de soluţionat următorul sistem de ecuaţii integro-diferenţiale:

$$T = T_0 e^{-x^*} + e^{-\theta^*}\int_{\theta^* - x^*}^{\theta^*} e^{\mu} t(\mu)\,d\mu \tag{14}$$

$$-M\frac{dt}{d\theta^*} + N\frac{d\xi}{d\theta^*} = \int_0^{\beta^*} (t - T)\,dx^*. \tag{15}$$

Eliminînd T între ecuaţiile (14) şi (15), se obţine următoarea ecuaţie integro-diferenţială:

$$M\frac{dt}{d\theta^*} + \beta^* t - N\frac{d\xi}{d\theta^*} = T_0(1 - e^{-\beta^*}) + e^{-\theta^*}\int_0^{\beta^*} dx^* \int_{\theta^* - x^*}^{\theta^*} e^{\mu} t(\mu)\,d\mu. \tag{16}$$

II. Soluţionarea ecuaţiilor

Inainte de a soluţiona ecuaţia (16) vom soluţiona ecuaţia auxiliară

$$M\frac{dt'}{d\theta^*} + \beta^* t' = T_0(1 - e^{-\beta^*}) + e^{-\theta^*}\int_0^{\beta^*} dx^* \int_{\theta^* - x^*}^{\theta^*} e^{\mu} t'(\mu)\,d\mu. \tag{17}$$

Pentru $\theta^* < l^*$, $\beta^* = \theta^*$ şi (17) devine

$$M\frac{dt'}{d\theta^*} + \theta^* t' = T_0(1 - e^{-\theta^*}) + e^{-\theta^*}\int_0^{\theta^*} dx^* \int_{\theta^* - x^*}^{\theta^*} e^{\mu} t'(\mu)\,d\mu. \tag{18}$$

Să notăm cu $\Phi(\theta^*)$ soluţia ecuaţiei (18) care pentru $\theta = 0$ conduce la $t' = t_0'$.

Pentru $\theta^* > l^*$, $\beta^* = l^*$ şi (17) devine

$$M\frac{dt'}{d\theta^*} + l^* t' = T_0(1 - e^{-l^*}) + e^{-\theta^*}\int_0^{l^*} dx^* \int_{\theta^* - x^*}^{\theta^*} e^{\mu} t'(\mu)\,d\mu. \tag{19}$$

In integrala din membrul drept al ecuaţiei (19) apar pe lîngă valoarea lui t' la timpul θ^* şi valorile lui t' în intervalul de la θ^* la $\theta^* - l^*$. Funcţiunea $t'(\theta^*)$ depinde deci de trecutul ei pe intervalul de la θ^* la $\theta^* - l^*$.

Pentru a cunoaşte pe t' pentru $\theta^* > l^*$ este deci necesar să cunoaştem funcţiunea $\Phi(\theta^*)$.

Avînd în vedere dificultăţile matematice mari care apar la soluţionarea ecuaţiei (19), ne vom mulţumi cu o soluţie aproximativă a problemei noastre, care să fie plauzibilă din punct de vedere fizic.

Din ecuaţia (5) rezultă că dacă $G \to \infty$, $\frac{\partial T}{\partial x} \to 0$

şi deci că $T = T_0$. In acest caz extrem, se obţine

$$t' - T_0 = (t_0' - T_0) e^{-\frac{\theta^*}{z}}, \qquad (20)$$

unde t_0' este valoarea lui t' pentru $\theta = 0$ şi

$$z \equiv \frac{M}{l^*}. \qquad (21)$$

Căutăm pentru ecuaţia (19) o soluţie particulară de aceiaşi formă cu (20),

$$t' = B + Ae^{-\omega\theta^*}. \qquad (22)$$

Introducînd în (19), se obţine că

$$B = T_0 \qquad (23)$$

şi că ω este o rădăcină a ecuaţiei transcendente

$$(l^* - \omega M)(1-\omega)^2 = l^*(1-\omega) + e^{-(1-\omega)l^*} - 1. \qquad (24)$$

Ecuaţia transcendentă (24) are trei rădăcini reale. O rădăcină dublă egală cu unitatea şi o rădăcină ω_1 care poate fi determinată grafic reprezentînd funcţiunile :

$$F_1(\omega) \equiv (l^* - \omega M)(1-\omega)^2 - l^*(1-\omega) \qquad (25)$$

şi

$$F_2(\omega) \equiv e^{-(1-\omega)l^*} - 1 \qquad (25')$$

şi determinînd punctul lor de intersecţie.

Rădăcina dublă egală cu unitatea nu poate fi luată în consideraţie deoarece

$$t' = T_0 + Ae^{-\theta^*} \qquad (26)$$

nu este o soluţie a ecuaţiei (19), lucru care se verifică uşor introducînd pe t' din (26) în ecuaţia (19).

Să arătăm că $\omega_1 \to \frac{1}{z}$ cînd $G \to \infty$.

Cînd $G \to \infty$, $l^* \to 0$ şi ecuaţia (24) dă loc la o nedeterminare, care ridicată cu ajutorul teoremei lui Hôpital conduce la

$$(1 - \omega z)(1-\omega)^2 = 0. \qquad (27)$$

Ecuaţia (27) are trei rădăcini : o rădăcină dublă egală cu unitatea şi o rădăcină egală cu $\frac{1}{z}$. Această din urmă rădăcină nu poate proveni decît din ω_1.

Dacă punem

$$t' - T_0 = (t_0' - T_0) e^{-\omega_1\theta^*} \qquad (28)$$

şi facem pe G să tindă către infinit, se obţine relaţia (20). Este deci plauzibil ca ecuaţia (28) să fie o soluţie aproximativă a problemei noastre şi pentru $G \neq \infty$.

Ecuaţia, (28) este doar o soluţie aproximativă a problemei, deoarece ea nu conduce la $t' = \Phi(\theta)^*$ pentru $0 < \theta^* < l^*$.

Adoptarea soluţiei aproximative (28) este echivalentă cu aproximarea ecuaţiei integro-diferenţiale (19) prin ecuaţia diferenţială

$$\frac{d(t' - T_0)}{d\theta^*} + \omega_1 (t' - T_0) \approx 0. \qquad (29)$$

Vom aproxima şi în ecuaţia

$$M\frac{dt}{d\theta^*} + l^* t - T_0 (1 - e^{-l^*}) - e^{-\theta^*} \int_0^{l^*} dx^* \int_{\theta^* - x^*}^{\theta^*} e^{\mu} t(\mu)\, d\mu = N\frac{d\xi}{d\theta^*}, \qquad (30)$$

membrul stîng prin

$$R\left(\frac{d(t - T_0)}{d\theta^*} + \omega_1 (t - T_0)\right),$$

unde R este o mărime independentă de $N\frac{d\xi}{d\theta^*}$.

In locul ecuaţiei (30) vom scrie :

$$\frac{d(t - T_0)}{d\theta^*} + \omega_1 (t - T_0) - \frac{\varphi(\theta^*)}{R} \approx 0, \qquad (31)$$

unde am notat

$$\varphi(\theta^*) \equiv N\frac{d\xi}{d\theta^*}.$$

Soluţia generală a ecuaţiei diferenţiale (31) este :

$$t - T_0 = e^{-\omega_1\theta^*}\left(C_1 + \int \frac{\varphi(\theta^*)}{R} e^{\omega_1\theta^*} d\theta^*\right).$$

Ţinînd seama că pentru $\theta^* = 0$ $t = t_0$, rezultă

$$t - T_0 = e^{-\omega_1\theta^*}(t_0 - T_0 + \int_0^{\theta^*} \frac{\varphi(\theta^*)}{R} e^{\omega_1\theta^*} d\theta^*. \qquad (32)$$

Deoarece R este o mărime independentă de $N\frac{d\xi}{d\theta^*}$, o putem determina presupunînd $\varphi(\theta^*)$ = constantă. Să notăm cu φ_0 valoarea acestei constante.

In acest caz, avem :

$$M\frac{dt}{d\theta^*} + l^* t - \varphi_0 = T_0(1 - e^{-l^*}) + e^{-\theta^*} \int_0^{l^*} dx^* \int_{\theta^* - x^*}^{\theta^*} e^{\mu} t(\mu)\, d\mu. \qquad (33)$$

Introducînd notaţia

$$T_0' \equiv [T_0(1 - e^{-l^*}) + \varphi_0]/(1 - e^{-l^*}), \qquad (34)$$

ecuaţia (33) se scrie :

$$M\frac{dt}{d\theta^*} + l^* t = T_0'(1-e^{-l^*}) + \\ + e^{-\theta^*}\int_0^{l^*} dx^* \int_{\theta^*-x^*}^{\theta^*} e^{\mu} t(\mu)\, d\mu. \qquad (35)$$

Ecuaţia (35) fiind de forma ecuaţiei (19), avem

$$(t-T_0') \approx (t_0-T_0')e^{-\omega_1\theta^*}, \qquad (36)$$

care se mai poate scrie :

$$t-T_0 = e^{-\omega_1\theta^*}\left[t_0-T_0+\frac{\varphi_0}{1-e^{-l^*}}(e^{\omega_1\theta^*}-1)\right]. \qquad (37)$$

Comparînd ecuaţia (32), în care se introduce φ_0 în locul lui $\varphi(\theta^*)$, cu ecuaţia (37), se obţine

$$\int_0^{\theta^*}\frac{e^{\omega_1\theta^*}}{R}\,d\theta^* \equiv \frac{e^{\omega_1\theta^*}-1}{1-e^{-l^*}}. \qquad (38)$$

Prin derivare, se obţine

$$R \equiv \frac{1-e^{-l^*}}{\omega_1}. \qquad (39)$$

Prin urmare,

$$(t-T_0) = e^{-\omega_1\theta^*}\left(t_0-T_0+\right. \\ \left. + \frac{\omega_1}{1-e^{-l^*}}\int_0^{\theta^*} e^{\omega_1\theta^*}\varphi(\theta^*)d\theta^*\right), \qquad (40)$$

ω_1 fiind rădăcina reală diferită de unitate a ecuaţiei transcendente (24).

Ecuaţia (40) dă dependenţa de timp a temperaturii t a sistemului S_1. Problema care se pune din punct de vedere practic este o astfel de alegere a diverşilor parametri, încît temperatura t să se găsească t t timpul reacţiei într-un anumit interval de temperatură în care randamentul de transformare rămîne destul de apropiat de cel optim.

Bibliografie

[1] *Ruckenstein E.* : Studii şi cercetări de fizică, Vol. V, nr. 1—2, 1954.
[2] *Ruckenstein E.* : Idem Vol. VII, nr. 1, 1956.
[3] *Prigogine I.* şi *Defay R.* : Thermodynamique Chimique, Dunod, Paris, 1944.
[4] *Ruckenstein E.* : Revista de Chimie. nr. 5/1955.
[5] *Kasatchin A. G.* : Osnovnie protessi i apparati himiceskoi tehnologhii. G. H. L., Moscova — Leningrad, ed. a 5-a, 1950.

★

К ВОПРОСУ РАСЧЕТА РЕАКТОРОВ

Резюме

В статье излагаются более подробно результаты полученные автором в [1] и [2], в связи со следующей проблемой теплопередачи : флюид S_1, в котором происходит превращение и который удовлетворяет условиям: а) не обменивает вещества с внешней средой и б) его температура t и концентрации различных компонентов не зависят от позиционных координатов, делает теплообмен с флюидом S_2, протекающим при постоянном расходе через пучёк трубили змеевик.

★

BEITRAEGE ZUR BERECHNUNG DER REAKTORE

In dieser Arbeit sind die vom Verfasser erzielten Ergebnisse in bezug auf folgendes Wärmeübertragunsproblem etwas ausführlicher dargestellt : eine Flussigkeit, in der sich eine Umwandlung vollzieht und die den Bedingungen enstpricht : a) tauscht nicht Stoff mit der Umgebung und b) ihre Temperatur und Komponenten-Konzentrationen sind von den Lagek ordinaten unabhängig, — tauscht Wärme mit einer anderen Flüssigkeit die mit konstantem Durchfluss durch ein Rohrbündel oder Schlangenrohr fliesst.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL REFRACTARELOR MAGNEZITICE

DESPRE CALITATEA OXIDULUI DE MAGNEZIU

V. SINIANSKY și *L. SOLOMON*

În R.P.R. nefiind cunoscute zăcăminte de magnezită, oxidul de magneziu necesar fabricării refractarelor magneziene magnezitice, cromomagnezitice etc.), trebuie produs pe cale chimică. Marile investiții ce se vor face pentru această fabricație trebuie să fie justificate de calitatea oxidului de magneziu obținut.

În prezenta lucrare se încearcă a se stabili condițiile de calitate pe care trebuie să le îndeplinească oxidul de magneziu utilizat la fabricarea refractarelor magnezitice.

Refractarele magnezitice sînt produse a căror refractaritate depășește 2000°C și al căror conținut în MgO trece în mod curent de 85 % (vezi tabela 1).

Caracterul refractar și scheletul de rezistență al maselor refractare magnezitice este imprimat de mineralul periclas (MgO) al cărui punct de topire este 2800°C. Oxidul de magneziu sinterizat se caracterizează prin inerția lui chimică și rezistența mare la atacul sgurilor bazice la temperaturi înalte.

Proprietățile refractarelor magnezitice depind în primul rînd de compoziția lor mineralogică. Reacțiile chimice de formare a constituenților care au loc la temperatura de sinterizare a oxidului de magneziu și de ardere a produselor refractare magnezitice decurg cu o viteză suficient de mare pentru a se putea considera — practic — terminate; acest lucru a fost confirmat și de multiple cercetări experimentale.

La fabricarea refractarelor magnezitice se utilizează materii prime naturale — magnezita ($MgO.CO_2$), brucita [$Mg(OH)_2$] etc — precum și oxid de magneziu obținut pe cale chimică (din apă de mare).

Materiile prime folosite la fabricarea refractarelor magnezitice conțin pe lîngă MgO și impurități de CaO, SiO_2, Fe_2O_3 și Al_2O_3 (nu se menționează celelalte impurități care intervin în cantități neglijabile).

Este foarte important a se ține seama de prezența impurităților pentru că ele formează diferiți compuși cu proprietăți deosebite care, în cantități mici chiar, imprimă anumite caracteristici produsului refractar magnezitic.

Din practica industrială este cunoscut că o variație mică a compoziției chimice influențează puternic proprietățile refractarelor magnezitice.

Cunoașterea constituenților mineralogici care apar la sinterizarea oxidului de magneziu este necesară, atît pentru tehnologia de fabricație a refractarelor magnezitice, cît și pentru eventuale corecții ale materiei prime făcute cu scopul de a evita formarea unor constituenți periculoși și de a deplasa echilibrul de reacție spre formarea altor constituenți avantajoși din punct de vedere al proprietăților pe care le conferă produselor.

În cele ce urmează se expune un sistem de calcul al constituenților mineralogici ai maselor magnezitice. Lucrarea se limitează la calculul compușilor de parageneză în domeniul care interesează, al refractarelor magnezitice, bazîndu-se pe studiile existente în sistemul $MgO-CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$. Se consideră că pentru aprecierea calității materiei prime utilizate la fabricarea refractarelor magnezitice este folositoare cunoașterea compoziției mineralogice a materialului refractar.

Din studiul echilibrelor de fază în domeniul refractarelor magnezitice s-a stabilit, că atunci cînd sînt prezenți MgO, CaO, SiO_2, Al_2O_3 și Fe_2O_3, reacțiile ce au loc între acești componenți tind către o stare de echilibru definit.

Oxidul de magneziu din materia primă reacționează în timpul arderii cu impuritățile.

Compușii rezultați — feritul de magneziu ($MgO.Fe_2O_3$; p. t. 1750°C), spinelul ($MgO.Al_2O_3$; p.t. 2135°C), forsterita ($2MgO.SiO_2$; p.t. 1890°C), monticellitul ($CaO.MgO.SiO_2$;

Tabela 1

Analize chimice ale refractarelor magnezitice de diferite proveniențe

Nr. crt.	Proveniența	MgO %	Fe_2O_3 %	Al_2O_3 %	CaO %	SiO_2 %	Observații
1	U.R.S.S.	93,30	2,60		1,70	2,40	Media a 4000 analize
2	,,	92,02	1,85	0,55	5,13	0,45	
3	,,	91,95	2,16	0,13	1,98	2,72	
4	,,	91,40	3,70	0,70	2,70	1,50	
5	,,	87,49	1,98	2,80	4,00	3,73	
6	,,	87,30	3,05	2,00	3,90	3,75	
7	,,	86,43	4,00	1,70	2,80	1,38	
8	Anglia	94,20	1,44	0,16	3,30	1,00	
9	,,	92,46	1,30	1,44	2,82	1,42	
10	,,	89,70	1,50	1,38	5,27	2,12	
11	,,	86,33	3,05	2,77	4,59	3,05	
12	,,	79,10	8,36	0,70	9,70	1,75	
13	Austria	90,44	4,62	0,56	2,32	1,59	
14	,,	87,10	6,32	1,18	2,70	2,20	
15	,,	84,40	8,80	1,20	2,70	2,60	
16	R.P. Ungaria.	83,62	8,80	3,85	2,00	1,92	
17	S.U.A.	93,86	0,42	0,18	1,88	3,06	
18	,,	86,63	3,44	2,88	2,81	4,24	
19	,,	86,55	3,75	2,41	2,65	4,64	
20	R.P.R.	91,24	4,89	0,39	0,99	2,47	
21	,,	87,28	9,58	1,18	—	1,94	
22	,,	81,62	5,47	2,19	5,68	4,81	

topire incongruentă între 1436 și 1575°C) și mervinitul ($3CaO.MgO.2SiO_2$; p.t. 1575°C) — se formează prin următoarele reacții:

$$MgO + Fe_2O_3 \rightarrow MgO.Fe_2O_3$$

$$MgO. + Al_2O_3 \rightarrow MgO.Al_2O_3$$

$$2MgO. + SiO_2 \rightarrow 2MgO.SiO_2$$

$$MgO + CaO + SiO_2 \rightarrow MgO.CaO.SiO_2$$

$$MgO + 3CaO. + 2SiO_2 \rightarrow 3CaO.MgO.2SiO_2$$

Oxidul de calciu reacționează cu impuritățile din oxidul de magneziu și fără intervenția MgO. Se pot forma în acest fel silicatul bicalcic ($2CaO.SiO_2$; p.t. 2130°C), silicatul tricalcic ($3CaO.SiO_2$; disociere peritectică în $2CaO.SiO_2$ și CaO la 1900°C), feritul bicalcic ($2CaO.Fe_2O_3$; p.t. 1436°C) și brownmilleritul ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$; p.t. 1415°C):

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow 2CaO.SiO_2$$

$$3CaO + SiO_2 \rightarrow 3CaO.SiO_2$$

$$2CaO + Fe_2O_3 \rightarrow 2CaO.Fe_2O_3$$

$$4CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$$

Oxidul de calciu ia parte prin urmare la majoritatea reacțiilor care au loc; în funcție de raportul dintre CaO și celelalte impurități din materia primă se formează constituenți mineralogici diferiți.

In tabela 2 s-au grupat, pentru domeniul de existență al refractarelor magnezitice, constituenții rezultați, în funcție de raportul dintre CaO și celelalte impurități. Raportarele dintre CaO și celelalte impurități care limitează domeniul de existență al constituenților respectivi, sînt redate în tabela 2 pentru cazul că analiza chimică este exprimată în procente molare și pentru cazul că analiza chimică este dată în procente greutate.

In tabela 2 și în toate calculele ce urmează s-a luat în considerare cazul curent al refractarelor magnezitice în care relația dintre oxidul feric și alumină este $Fe_2O_3 > Al_2O_3$. Cazul $Fe_2O_3 < Al_2O_3$ constituie o excepție, neîntîlnindu-se decît foarte rar.

De asemenea, s-a admis că reacțiile între diferiții oxizi componenți sînt terminate la temperatura de sinterizare a oxidului de magneziu (1600...1700°C).

Pentru oxizii componenți și pentru constituenții mineralogici se folosesc simbolurile ce urmează:

$MgO = M$	$MgO.Fe_2O_3 = MF$	$2CaO.SiO_2 = C_2S$
$Fe_2O_3 = F$	$MgO.Al_2O_3 = MA$	$3CaO.SiO_2 = C_3S$
$Al_2O_3 = A$	$2MgO.SiO_2 = M_2S$	$2CaO.Fe_2O_3 = C_2F$
$CaO = C$	$CaO.MgO.SiO_2 = CMS$	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 = C_4AF$
$SiO_2 = S$	$3CaO.MgO.2SiO_2 = C_3MS_2$	

Calculul constituenților produsului refractar magnezitic se poate face pentru fiecare caz în parte, după formulele expuse mai jos. Diferiții constituenți mineralogici pot fi calculați pornind de la analiza chimică redată în procente molare sau de la analiza chimică exprimată în procente greutate. In primul caz rezultatul apare mai clar, însă în al doilea caz calculul se simplifică.

Cazul I

Este cazul maselor magnezitice ce conțin printre impurități mai mult SiO_2 decît CaO. Fiind în cantitate mai mică decît SiO_2, tot CaO reacționează cu SiO_2 și cu MgO, formînd monticellit. Silicea rămasă se combină cu cantitatea necesară de MgO dînd forsterită. In cazul că există și Fe_2O_3 și Al_2O_3 printre impurități acestea reacționează și ei cu MgO, formînd ferit de magneziu, respectiv aluminat de magneziu. Sub formă de periclas rămîne cantitatea de MgO care nu a reacționat cu CaO, SiO_2, Fe_2O_3 și Al_2O_3.

Formulele de calcul sînt în acest caz următoarele:

a) *Analiza chimică a masei magnezitice este exprimată în procente molare.*

$C < S$

$$MgO = M - (F + A + 2S - C) \quad (1)$$

$$MgO.Fe_2O_3 = F \quad (2)$$

$$MgO.Al_2O_3 = A \quad (3)$$

$$2MgO.SiO_2 = S - C \quad (4)$$

$$CaO.MgO.SiO_2 = C \quad (5)$$

Compoziția procentuală a constituenților exprimată în % molare, se capătă înmulțind valorile obținute cu coeficientul $\frac{100}{\varepsilon}$, unde ε este suma în moli a constituenților.

Tabela 2

Paragenezele în domeniul refractarelor magnezitice din sistemul $MgO-CaO-SiO_2-Fe_2O_3-Al_2O_3$

(Cazul curent $Fe_2O_3 > Al_2O_3$)

Cazul	Relația dintre oxidul de calciu și celelalte impurități. Analiza chimică este exprimată în:		Constituenți mineralogici rezultați
	% molare	% greutate	
I	$C < S$	$C < 0{,}934\ S$	M, MF, MA, M_2S, CMS
II	$S < C < \frac{3S}{2}$	$0{,}934\ S < C < 1{,}400\ S$	M, MF, MA, CMS, C_3MS_2
III	$\frac{3S}{2} < C < 2S$	$1{,}400\ S < C < 1{,}868\ S$	M, MF, MA, C_3MS_2, C_2S
IV	$2S < C < 2S + 4A$	$1{,}868\ S < C < 1{,}868\ S + 2{,}200\ A$	$M, MF, MA, C_2S, C_4AF,$
V	$2S + 4A < C < 2S + 2A + 2F$	$1{,}868\ S + 2{,}200\ A < C < 1{,}868\ S + 1{,}100\ A + 0{,}702F.$	M, MF, C_2S, C_4AF, C_2F
VI	$2S + 2A + 2F < C < 3S + 2A + 2F$	$1{,}868\ S + 1{,}100\ A + 0{,}702\ F < C < 2{,}802\ S + 1{,}100\ A + 0{,}702F.$	$M, C_2S, C_4AF, C_2F, C_3S$
VII	$3S + 3A + 2F < C$	$2{,}802\ S + 1{,}100A + 0{,}702F < C$	M, C_4AF, C_2F, C_3S, C

b) *Analiza chimică a masei magnezitice este exprimată în % greutate*

$C < 0{,}934\ S.$

$$MgO(\%) = M-(0{,}252F + 0{,}395A + 1{,}343S-0{,}719C) \quad (6)$$

$$MgO.Fe_2O_3(\%) = 1{,}252F \quad (7)$$

$$MgO.Al_2O_3(\%) = 1{,}395A \quad (8)$$

$$2MgO.SiO_2(\%) = 2{,}343(S-1{,}071C) \quad (9)$$

$$CaO.MgO.SiO_2(\%) = 2{,}790C. \quad (10)$$

Rezultatul exprimă compoziţia constituenţilor direct în procente greutate.

Ca exemple de calcul de mase magnezitice situate în sistemul $M-MF-MA-M_2S-CMS$, se iau cîteva refractare magnezitice ale căror analize chimice sînt redate în tabela 1.

Exemplul 1. Analiza chimică a acestei mase magnezitice este redată în tabela 1

(analiza nr. 3)

Componenţi	Analiza chimică:	
	dată în tabela 1	calculată la 100%
MgO %	91,95	92,94
Fe_2O_3 %	2,16	2,18
Al_2O_3 %	0,13	0,13
CaO %	1,98	2,00
SiO_2 %	2,72	2,75

Intrucît $0{,}934 \cdot 2{,}75 > 2{,}00$ produsul magnezitic din prezentul exemplu se încadrează în cazul I.

Constituţia procentuală se calculează cu ajutorul formulelor (6)—(10).

$MgO = 92{,}94-(0{,}252.2{,}18 + 0{,}395.0{,}13 +$

$+ 1{,}343.2{,}75 - 0{,}719.2{,}00) =$ 90,08 %

$MgO.Fe_2O_3 = 1{,}252.2{,}18 =$ 2,73 %

$MgO.Al_2O_3 = 1{,}395.0{,}13 =$ 0,18 %

$2MgO.SiO_2 = 2{,}343(2{,}75-1{,}071.2{,}00) =$ 1,43 %

$CaO.MgO.SiO_2 = 2{,}790.2{,}00$ 5,58 %

Total = 100,00 %

Exemplul 2 şi 3

		Exemplul 2 (analiza 20)	Exemplul 3 (analiza 21)
Analiza chimică (calculată la 100%)	MgO (%)	91,26	87,30
	Fe_2O_3(%)	4,89	9,58
	Al_2O_3(%)	0,39	1,18
	CaO.(%)	0,99	—
	SiO_2(%)	2,47	1,94
$C < 0{,}934S$		0,99 < 0,934.2,47	—
Constituenţi mineralogici	M (%)	87,28	81,81
	MF (%)	6,12	11,99
	MA (%)	0,54	1,65
	M_2S (%)	3,30	4,55
	CMS (%)	2,76	—

Produsul magnezitic din exemplul 1 are cristalele de periclas cimentate cu un liant format în cea mai mare parte din monticellit şi forsterită. Avînd în vedere procentul mare de periclas, procentul scăzut de magnezio-ferit, prezenţa forsteritei cu punct de topire ridicat şi a monticellitului în cantitate destul de mare care formează fază lichidă la temperatură joasă, cărămizile fabricate din această masă magnezitică vor trebui arse la o temperatură de cca 1550°C. În timpul fabricaţiei nu există pericol de rebuturi. Produsul va avea caracteristici fizico-mecanice bune însă rezistenţă la înmuiere sub sarcină nu prea ridicată din cauza prezenţei în cantitate mare a monticellitului.

In comparaţie cu acest produs, refractarele magnezitice din exemplul 2 sînt de calitate mai bună, la un conţinut aproape egal de MgO. Acestea din urmă conţin cu 3% mai puţin monticellit şi cu 2% mai multă forsterită. Deşi conţinutul lor în Fe_2O_3 este mai mare, refractarele magnezitice din exemplul 2 vor avea o temperatură mai ridicată de înmuiere sub sarcină. Aceste produse vor trebui arse la cca 1600°C.

Masele magnezitice din exemplul 3 nu conţin CaO şi nu formează liant de fuzibilitate coborîtă. Cu tot conţinutul lor relativ ridicat de Fe_2O_3 produsele vor trebui arse la cca 1650°C. Deşi în cantitate mare, feritul de magneziu nu coboară apreciabil punctul de înmuiere sub sarcină.

Cazul II

Aci se includ produsele magnezitice care conţin 1—1,5 moli CaO la un mol de SiO_2.

Silicea se combină cu CaO formînd $3CaO.MgO.2SiO_2$ şi $CaO.MgO.SiO_2$. Ca şi în cazul precedent se formează ferit de magneziu şi aluminat de magneziu, iar oxidul de magneziu liber rămîne sub formă de periclas.

Calculul constituenţilor este redat mai jos:

a) *Analiza chimică a masei magnezitice este exprimată în procente molare:*

$$S < C < \frac{3}{2} S$$

$$MgO = M-(F + A + 2S-C) \quad (11)$$

$$MgO.Fe_2O_3 = F \quad (12)$$

$$MgO.Al_2O_3 = A \quad (13)$$

$$CaO.MgO.SiO_2 = 3S-2C \quad (14)$$

$$3CaO.MgO.2SiO_2 = C-S \quad (15)$$

b) *Analiza chimică a masei magnezitice este dată în procente greutate*

$$0{,}934S < C < 1{,}400S$$

$$MgO(\%) = M-(0{,}252F + 0{,}395A + 1{,}343S-0{,}719C) \quad (16)$$

$$MgO.Fe_2O_3(\%) = 1{,}252F \quad (17)$$

$$MgO.Al_2O_3(\%) = 1{,}395A \quad (18)$$

$$CaO.MgO.SiO_2(\%) = 2{,}605(3S-2{,}142C) \quad (19)$$

$$3CaO.MgO.2SiO_2(\%) = 5{,}861(C-0{,}934S) \quad (20)$$

Pentru exemplificare se iau 3 mase magnezitice a căror analiză chimică este redată în tabela 1.

Materialul refractar magnezitic din exemplul 4 este de calitate inferioară, deoarece conţine aproape 10% monticellit şi mervinit, constituenţi care coboară punctul de înmuiere sub sarcină. Dacă din acest material se fabrică produse magnezitice, cărămizile trebuie arse la temperatură mai joasă (cca 1500°C) pentrucă există pericolul de deformare sub sarcină.

Materialul refractar magnezitic din exemplul 5, este de calitate oarecum mai bună decît cel din exemplul 4, cu toate că are 4% mai puţin periclas decît acesta din urmă. Cantitatea mai mică de fondanţi (5% monticellit şi mervinit) are ca efect mărirea rezistenţei la înmuiere sub sarcină. Conţinutul

de 11% ferit de magneziu şi 5% spinel al acestei mase magnezitice nu creează dificultăţi în timpul fabricaţiei.

S-a aplicat seria de formule (26)—(30) pentrucă
$1{,}40.1{,}50 < 2{,}70 < 1{,}868.1{,}50$

Tabela 3

		Exemplul 4 (analiza 6)	Exemplul 5 (analiza 16)	Exemplul 6 (analiza 22)
Analiza chimică (calculată la 100 %)	MgO %	87,30	83,46	81,81
	Fe_2O_3 %	3,05	8,78	5,48
	Al_2O_3 %	2,00	3,84	2,20
	CaO %	3,90	2,00	5,69
	SiO_2 %	3,75	1,92	4,82
$0{,}934\,S < C < 1{,}400\,S$		$0{,}934.3{,}75 < 3{,}90 < 1{,}400.3{,}75$	$0{,}934.1{,}92 < 2{,}00 < 1{,}400.1{,}92$	$0{,}934.4{,}82 < 5{,}69 < 1{,}400.4{,}82$
Constituenţi mineralogici	M %	83,50	78,58	77,18
	MF %	3,82	10,99	6,86
	MA %	2,79	5,36	3,07
	CMS %	7,55	3,84	5,92
	C_3MS_2	2,34	1,23	6,97

Masa magnezitică din exemplul 6 este inferioară celei din exemplul 4, datorită conţinutului de 13% monticellit şi mervinit.

Cazul III

In cazul III se încadrează masele magnezitice care conţin 1 mol de SiO_2 la 1,5 pînă la 2 moli de CaO.

Spre deosebire de cazul precedent unde — masele fiind mai sărace în CaO — apăreau drept constituenţi CaO. $MgO.SiO_2$ şi $3CaO.MgO.2SiO_2$, masele magnezitice cu raportul $\frac{C}{S}$ cuprins între 1,5 şi 2, deci mai bogate în CaO, vor avea drept constituenţi $3CaO.MgO.2SiO_2$ şi $2CaO.SiO_2$. Oxidul de calciu şi SiO_2 se repartizează între aceşti doi constituenţi.

Restul constituenţilor sînt feritul de magneziu, spinelul şi periclasul.

Formulele de calcul ale constituenţilor mineralogici sînt următoarele:

a) *Analiza chimică a maselor magnezitice este dată în procente molare.*

$$\frac{3}{2}\,S < C < 2S.$$

$$MgO = M-(F + A + 2S-C) \quad (21)$$
$$MgO.Fe_2O_3 = F \quad (22)$$
$$MgO.Al_2O_3 = A \quad (23)$$
$$3CaO.MgO.2SiO_2 = 2S-C \quad (24)$$
$$2CaO.SiO_2 = 2C-3S. \quad (25)$$

b) *Analiza chimică a masei magnezitice este dată în procente greutate.*

$$1{,}400S < C < 1{,}868S$$

$$MgO\,\% = M-(0{,}252F + 0{,}395A + 1{,}343S-0{,}719C) \quad (26)$$
$$MgO.Fe_2O_3\,\% = 1{,}252F \quad (27)$$
$$MgO.Al_2O_3\,\% = 1{,}395A \quad (28)$$
$$3CaO.MgO.2SiO_2\,\% = 5{,}473\,(2S-1{,}071C) \quad (29)$$
$$2CaO.SiO_2\,\% = 3{,}071\,(2C-2{,}802S). \quad (30)$$

Exemplul 7.

Se calculează constituenţii unei mase refractare magnezitice a cărei analiză chimică este redată în tabela 1 (analiza nr. 4).

Analiza chimică (calculată 100%)		Constituenţi mineralogici	
MgO	91,40%	M	90,12 %
Fe_2O_3	3,70 %	MF	4,63 %
Al_2O_3	0,70 %	MA	0,98 %
CaO	2,73 %	C_3MS_2	0,59 %
SiO_2	1,50 %	C_2S	3,68 %

Refractarele magnezitice fabricate din această masă magnezitică sînt de calitate bună şi au rezistenţă mare la înmuiere sub sarcină.

In timpul fabricaţiei trebuie însă luate măsuri pentru stabilizarea silicatului bicalcic a cărui prezenţă provoacă neajunsuri, în cazul că nu este stabilizat. Este suficient ca în produs să existe 2% CaO nestabilizat pentru a produce distrugerea lui. Produsele trebuie arse la temperatură înaltă (peste 1650°C) pentru a obţine cărămizi magnezitice cu caracteristice fizico-mecanice mai bune.

Cazul IV

In acest sistem sînt cuprinse masele magnezitice în care relaţia dintre impurităţile C, S şi A este

$$2S < C < 2S + 4A.$$

Toată silicea se combină ca $2CaO.SiO_2$. Restul de CaO formează brownmillerit $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$. Cu MgO reacţionează Al_2O_3 şi Fe_2O_3 rămaşi necombinaţi ca $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$, dînd $MgO.Al_2O_3$ şi $MgO.Fe_2O_3$. Sub formă de periclas se va găsi în aceste mase oxidul de magneziu care nu a reacţionat cu Al_2O_3 şi Fe_2O_3.

Modul de calcul al constituenţilor acestor mase magnezitice este redat mai jos:

a) *Analiza chimică a masei magnezitice este exprimată în procente molare.*

$$2S < C < 2S + 4A$$

$$MgO = M - \left(F + A + S - \frac{C}{2}\right) \quad (31)$$

$$MgO\,.\,Fe_2O_3 = F - \frac{C-2S}{4} = F + \frac{S}{2} - \frac{C}{4} \quad (32)$$

$$MgO\,.\,Al_2O_3 = A - \frac{C-2S}{4} = A + \frac{S}{2} - \frac{C}{4} \quad (33)$$

$$2CaO.SiO_2 = S \quad (34)$$

$$4CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,Fe_2O_3 = \frac{C-2S}{4} \quad (35)$$

b) *Analiza chimică a masei magnezitice este exprimată în procente greutate*

$$1{,}868 < S < C < 1{,}868 + 2{,}200A$$

$$MgO(\%) = M - (0{,}252F + 0{,}395A + 0{,}671S - 0{,}360\,C) \quad (36)$$
$$MgO.Fe_2O_3(\%) = 1{,}252(F + 1{,}329S - 0{,}712C) \quad (37)$$
$$MgO.Al_2O_3(\%) = 1{,}395(A + 0{,}849S - 0{,}455C) \quad (38)$$
$$2CaO.SiO_2(\%) = 2{,}868S \quad (39)$$
$$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3(\%) = 2{,}166\,(C - 1{,}868S). \quad (40)$$

Exemplul 8.

Se dă ca exemplu o masă magnezitică a cărei analiză chimică este redată în tabela 1 (analiza nr.10)

Analiza chimică (calculată la 100%)		Constituenți mineralogici	
MgO	89,73 %	M	89,28 %
Fe_2O_3	1,50 %	MF	0,71 %
Al_2O_3	1,38 %	MA	1,09 %
CaO	5,27 %	C_2S	6,08 %
SiO_2	2,12 %	C_4AF	2,84 %

Această masă face parte din categoria refractarelor magnezitice ai căror constituenți se calculează aplicînd seria de formule (36)—(40) pentru că:

$$1{,}868.2{,}12 < 5{,}27 < 1{,}868.2{,}12.$$

Procentul ridicat de silicat bicalcic din acest material fiind periculos, în timpul fabricației urmează a se lua măsuri de stabilizare. Brownmilleritul scade punctul de înmuiere sub sarcină. Produsele refractare trebuie arse la temperatură ridicată (1600°C); există însă posibilitatea de deformare.

Cazul V

Relația dintre impuritățile maselor magnezitice este în cazul V următoarea:

$$2S + 4A < C < 2S + 2A + 2F$$

Alumina și SiO_2 fiind conținuți în aceste mase în cantitate mică, se consumă la formarea $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ și $2CaO.SiO_2$, respectiv. Oxidul de calciu rămas necombinat ca $2CaO.SiO_2$, formează $2CaO.Fe_2O_3$ cu cantitatea necesară de Fe_2O_3. Oxidul feric neconsumat la formarea $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ și $2CaO.Fe_2O_3$ reacționează cu MgO, formînd $MgO.Fe_2O_3$ iar restul de MgO recristalizează ca periclas.

Mai jos este expus calculul constituenților acestor mase:

a) *Analiza chimică a masei magnezitice este dată în procente molare.*

$$2S + 4A < C < 2S + 2A + 2F$$

$$MgO = M - \left(F + A + S - \frac{C}{2}\right) \quad (41)$$

$$MgO\,.\,Fe_2O_3 = F - \left[A + \frac{C - (2S + 4A)}{2}\right] =$$

$$= F + A + S - \frac{C}{2} \quad (42)$$

$$2CaO\,.\,SiO_2 = S \quad (43)$$

$$4CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,Fe_2O_3 = A \quad (44)$$

$$2CaO\,.\,Fe_2O_3 = \frac{C - (2S + 4A)}{2}\,. \quad (45)$$

b) *Analiza chimică a masei magnezitice este dată în procente eutate*

$$1{,}868S + 2{,}200A < C < 1{,}868S + 1{,}100A + 0{,}702F$$

$$MgO(\%) = M - (0{,}252F + 0{,}395A + 0{,}671S - 0{,}360C) \quad (46)$$

$$MgO.Fe_2O_3(\%) = 1{,}252(F + 1{,}565A + 2{,}658S - 1{,}424C) \quad (47)$$

$$2CaO.SiO_2(\%) = 2{,}868S \quad (48)$$

$$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3(\%) = 4{,}767A \quad (49)$$

$$2CaO.Fe_2O_2(\%) = 2{,}424\,[C - (1{,}868S + 2{,}200A)]. \quad (50)$$

Exemplul 9.

Masa magnezitică nr. 12 din tabela 1 face parte din sistemul $M - MF - C_2S - C_4AF - C_2F$ pentrucă relația între oxizii conținuți ca impurități este următoarea:

$$1{,}868\,.\,1{,}76 + 2{,}200\,.\,0{,}70 < 9{,}74 < 1{,}868\,.\,1{,}76 + 1{,}100\,.\,0{,}70 + 0{,}702\,.\,8{,}39.$$

Mai jos este redată analiza chimică și constituenții acestui material refractar:

Analiza chimică (calculată 100%)		Constituenții mineralogici	
MgO	79,41 %	M	79,35 %
Fe_2O_3	8,39 %	MF	0,36 %
Al_2O_3	0,70 %	C_2S	5,05 %
CaO	9,74 %	C_4AF	3,34 %
SiO_2	1,76 %	C_2F	11,90 %

Refractarele magnezitice cu constituenții de mai sus sînt de calitate proastă și nu vor da rezultate pozitive la utilizare.

Prezența CaO și Fe_2O_3 în cantitate mare face ca echilibrul să se deplaseze spre formarea unor cantități mari de ferit bicalcic, un fondant puternic. Acest fel de produse se deformează din cauza cantității apreciabile de fază lichidă care se formează la temperatură joasă (1300°C) și care este provocată de prezența a 15% ferit bicalcic și brownmillerit.

Cazul VI

În aceste mase magnezitice există următoarea relație între impurități:

$$2S + 2A + 2F < C < 3S + 2A + 2F.$$

Tot MgO cristalizează ca periclas. Tot Al_2O_3 se combină sub formă de $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$. Cantitatea de Fe_2O_3 neconsumată la formarea acestui constituent se combină ca $2CaO.Fe_2O_3$. Silicea se repartizează între $2CaO.SiO_2$ și $3CaO.SiO_2$, iar CaO ia parte la toate reacțiile ce au loc.

Calculul constituenților se face astfel:

a) *Analiza chimică a masei magnezitice este exprimată în procente molare*

$$2S + 2A + 2F < C < 3S + 2A + 2F$$

$$MgO = M \quad (51)$$

$$2CaO\,.\,SiO_2 = 3S - [C - 2(F + A)] \quad (52)$$

$$3CaO\,.\,SiO_2 = C - 2(F + A + S) \quad (53)$$

$$4CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,Fe_2O_3 = A \quad (54)$$

$$2CaO\,.\,Fe_2O_3 = F - A. \quad (55)$$

b) *Analiza chimică a masei magnezitice este exprimată în procente greutate*

$$1{,}868S + 1{,}100A + 0{,}702F < C < 2{,}802S + 1{,}100A + 0{,}702F$$

$$MgO\ (\%) = M \quad (56)$$

$$2CaO\,.\,SiO_2\,(\%) = 2{,}868\,\{3S - 1{,}071\,[C - (0{,}702F + 1{,}100A)]\} \quad (57)$$

$$3CaO\,.\,SiO_2\,(\%) = 4{,}071\,[C - 0{,}702F + 1{,}100A + 1{,}868S)] \quad (58)$$

$$4CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,Fe_2O_3\,(\%) = 4{,}767A \quad (59)$$

$$2CaO\,.\,Fe_2O_3\,(\%) = 1{,}702\,(F - 1{,}567A) \quad (60)$$

Exemplul 10

Mai jos se redau constituenții masei magnezitice a cărei analiză chimică se găsește în tabela 1 (analiza nr. 8):

Analiza chimică (calculată la 100%)		Constituenții mineralogici	
MgO	94,10 %	M	94,10 %
Fe_2O_3	1,44 %	C_2S	2,12 %
Al_2O_3	0,16 %	C_3S	0,98 %
CaO	3,30 %	C_4AF	0,76 %
SiO_2	1,00 %	C_2F	2,04 %

S-a aplicat seria de formule (56)—(60) pentrucă

$$1{,}868\,.\,1{,}00 + 1{,}100\,.\,0{,}16 + 0{,}702\,.\,1{,}44 < C < 2{,}802\,.\,1{,}00 + 1{,}100\,.\,0{,}16 + 0{,}702\,.\,1{,}44.$$

Refractarele magnezitice cu compoziția de mai sus nu pot fi considerate de calitate bună deși conțin mai puțin CaO decît cele din exemplele precedente. Faptul că oxidul de calciu trebuie stabilizat ca C_2S și C_2S face fabricația foarte dificilă. Feritul bicalcic este un constituent întotdeauna nedorit din cauza cantității mari de fază lichidă pe care o produce.

Cazul VII

In aceste mase magnezitice, la care relația dintre impurități este :

$$C > 3S + 2A + 2F,$$

tot MgO cristalizează ca periclas și tot

$$Al_2O_3 \text{ ca } 4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3.$$

Cantitatea de Fe_2O_3 care nu se consumă la formarea acestui constituent se combină sub formă de $2CaO.Fe_2O_3$. Silicea care se găsește în cantitate mică reacționează cu CaO dînd $3CaO.SiO_2$. Restul de CaO rămîne necombinat.

Calculul constituenților este în acest caz următorul :

a) *Analiză chimică a masei magnezitice este dată în procente molare*

$$C > 3S + 2A + 2F$$

$$MgO = M \quad (61)$$

$$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 = A \quad (62)$$

$$2CaO.Fe_2O_3 = F - A \quad (63)$$

$$3CaO.SiO_2 = S \quad (64)$$

$$CaO = C - (2F + 2A + 3S). \quad (65)$$

b) *Analiza chimică a masei magnezitice este dată în procente greutate*

$$C > 2{,}802S + 1{,}100A + 0{,}702F$$

$$MgO(\%) = M \quad (66)$$

$$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3(\%) = 4{,}767A \quad (67)$$

$$2CaO.Fe_2O_3(\%) = 1{,}702\ (F - 1{,}567\ A) \quad (68)$$

$$3CaO.SiO_2(\%) = 3{,}802S \quad (69)$$

$$CaO(\%) = C - (0{,}702F + 1{,}100S + 2{,}802S). \quad (70)$$

Exemplul 11.

Se calculează constituenții refractarelor magnezitice a căror analiză chimică este dată în tabela 1 (analiza 2). Calculul se ace după formulele (66)—(70) pentru că :

$$5{,}13 > 2{,}802.0{,}45 + 1{,}100.0{,}55 + 0{,}702.1{,}85$$

Analiza chimică (calculată la 100 %)		Constituenți mineralogici	
MgO	92,02 %	M	92,02 %
Fe_2O_3	1,85 %	C_4AF	2,62 %
Al_2O_3	0,55 %	C_2F	1,68 %
CaO	5,13 %	C_3S	1,71 %
SiO_2	0,45 %	C	1,97 %

Refractarele magnezitice din exemplul 11 sînt expuse la distrugere din cauza celor 2 %CaO liber. Astfel de produse nu sînt stabile la depozitare.

* * *

Examinarea proprietăților constituenților mineralogici duce la concluzia că prezența unora dintre ei este periculoasă pentru masele magnezitice.

După cum s-a arătat, periclasul conferă rezistența refractarelor magnezitice la atacul chimic al zgurilor bazice. Mărimea cristalelor de periclas influențează inerția lui la atacul chimic ; deoarece suprafața totală a cristalelor mici expusă atacului este mai mare decît a cristalelor mari, rezultă că acestea din urmă prezintă o creștere a rezistenței la atac. De aceea este important ca refractarele magnezitice să fie formate din cristale mari de periclas ceea ce se poate realiza prin sinterizarea magneziei la temperaturi înalte ; creșterea cristalelor de periclas este favorizată și de prezența anumitor constituenți.

Constituentul care ajută la recristalizarea periclasului la temperaturile uzuale de sinterizare a oxidului de magneziu datorită faptului că învelește granulele de periclas și le topește superficial, este feritul de magneziu. Acest constituent este aproape nelipsit în magnezia sinterizată obținută din magnezita naturală, în care se găsesc oxizi de fier molecular dispersați. Feritul de magneziu nu formează fază lichidă periculoasă decît în cazul că Fe_2O_3 pe care-l conține depășește 10 %.

Aluminatul de magneziu — spinelul — mărește rezistența la șoc termic a produselor magnezitice însă numai în absența silicaților. Nu este un liant pentru periclas întrucît are punctul de topire prea ridicat și cu MgO nu formează eutectice sub 2000°C.

Forsterita mărește rezistența la înmuiere sub sarcină a refractarelor magnezitice însă produsele al căror liant este forsterita trebuie arse la temperaturi de 1650...1700°C, din cauza punctului de topire ridicat al $2MgO.SiO_2$. : în practică arderea la temperaturile acestea este întotdeauna legată de dificultăți.

Silicatul bicalcic este periculos din cauza modificațiilor lui care produc distrugerea produselor magnezitice, chiar la un conținut de 2 % CaO, legat sub formă de $2CaO.SiO_2$.

In același fel acționează și silicatul tricalcic.

Feritul bicalcic și brownmilleritul permit sinterizarea oxidului de magneziu și arderea produselor la temperatură joasă pentru că formează cantități mari de fază lichidă, chiar la 1400°C.

Acești doi constituenți sînt indicați numai la fabricarea magneziei granulate (magnezitei metalurgice).

Monticellitul și mervinitul sînt dăunători din cauza punctului de topire coborît și a fluidității topiturilor pe care le produc.

In masele magnezitice nu se formează de obiceiu numai unul dintre acești constituenți, ci apar mai mulți. Ei se influențează reciproc, mărind cantitatea de fază lichidă care s-ar fi format în prezența numai a unuia dintre constituenți și MgO. Totuși, în general, se păstrează proprietățile sus menționate și se pot considera periculoși din punct de vedere al scăderii rezistenței la înmuiere sub sarcină feritul bicalcic, brownmilleritul, monticelitul și mervinitul.

Concluzii

Oxidul de magneziu utilizat la fabricarea refractarelor magnezitice conține ca impurități CaO, SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3. în funcție de proporțiile acestor impurități în materia primă se formează diferiți constituenți la sinterizarea oxidului de magneziu ; de aceștia depinde calitatea refractarelor obținute deoarece, avînd toți punctul de topire mai coborît decît al MgO, influențează într-o oarecare măsură recristalizarea periclasului și formează la temperatura de ardere cantitatea de fază lichidă, „liantul" necesar cimentării cristalelor de periclas. Dacă faza lichidă este în cantitate insuficientă cristalele de periclas rămîn nelegate între ele, ceea ce dăunează proprietăților fizico-mecanice ale produsului, iar dacă se găsește în cantitate prea mare scade în mod periculos rezistența la înmuiere sub sarcină la temperatura de ardere și de utilizare a refractarelor. Variații foarte mici în conținutul de impurități al materiei prime pot da naștere la constituenți cu totul diferiți care imprimă produsului refractar caracteristicele lor. Cunoașterea acestor constituenți din care reiese și valoarea materiei prime, respectiv a produsului, este deci necesară.

In prezenta lucrare se dau o serie de formule pentru calculul constituenților maselor magnezitice uzuale, al căror conținut în Fe_2O_3 este mai mare decît în Al_2O_3. Formulele de calcul au fost grupate după raportul în care se găsesc impuritățile și anume după relațiile ce există între CaO, cel mai dăunător dintre oxizii componenți și SiO_2, Fe_2O_3 și Al_2O_3.

Masele magnezitice pot fi clasificate astfel :

Cazul I. Mase magnezitice ce fac parte din sistemul $M - MF - MA - M_2S - CMS$. Este cazul cel mai favorabil ; produsele magnezitice fabricate din astfel de mase sînt de calitate superioară, cu atît mai bună cu cît $C < S$.

Cazul II. Mase magnezitice care au $S < C < \frac{3S}{2}$ și fac parte din sistemul $M - MF - MA - CMS - C_3MS_2$. Aceste mase dau produse de calitate inferioară ; calitatea lor depinde de procentul de CaO prezent.

Cazul III. Mase magnezitice unde $\frac{3}{2} S < C < 2S$, care fac parte din sistemul $M-MF-MA-C_3MS_2-C_2S$. Fabricarea produselor magnezitice prezintă dificultăţi deoarece trebuie luate măsuri pentru stabilizarea C_2S.

Cazul IV. Mase magnezitice în care $2S < C < 2S + 4A$, făcînd parte din sistemul $M-MF-MA-C_2S-C_4AF$. Fabricarea refractarelor magnezitice este dificilă din motivul arătat mai sus.

Cazul V. Mase magnezitice în care $2S + 4A < C < 2S + 2A + 2F$, cuprinse în sistemul $M-MF-C_2S-C_4AF-C_2F$. Dau produse de calitate inferioară întrucît, pe lîngă C_2S pe care-l conţin, cei doi fondanţi coboară temperatura de înmuiere sub sarcină.

Cazul VI. Mase magnezitice cu $2S+2A+2F<C<35+2A+2F$, care fac parte din sistemul $M-C_2S-C_4AF-C_2F-C_3S$. Nu dau refractare magnezitice de calitate bună deoarece conţin doi fondanţi şi doi constituenţi care, nestabilizaţi, duc la sfărîmarea produselor.

Cazul VII. Mase magnezitice unde $3S + 3A + 2F < C$ şi care sînt cuprinse în sistemul $M-C_4AF-C_2F-C_3F-C$. Produsele magnezitice fabricate din astfel de mase nu rezistă la depozitare pentru că prezenţa CaO liber provoacă distrugerea lor.

Cunoscînd constituenţii maselor magnezitice, proprietăţile constituenţilor, acţiunea lor fondantă reciprocă şi influenţa ei asupra produselor, se pot trasa concluziile cu privire la condiţiile de calitate ce trebuie să le îndeplinească din punct de vedere al compoziţiei chimice, oxidul de magneziu folosit la fabricarea refractarelor magnezitice.

In cele ce urmează procentele care se dau se referă la materia primă calcinată.

1. Conţinutul unei mase magnezitice în MgO trebuie să fie de minimum 87%. Pentru calităţile superioare de refractare magnezitice acest conţinut va fi de minimum 93%, iar pentru produsele cromomagnezitice de 94%.

2. Conţinutul în Fe_2O_3 se poate admite pînă la 10%, condiţionat însă de un conţinut redus în CaO spre a evita formarea compuşilor uşor fuzibili.

3. Conţinutul în Al_2O_3 se va limita la 2% deoarece în prezenţa CaO şi Fe_2O_3 alumina formează brownmillerit.

4. În cantităţi mai mari, SiO_2 îngreunează fabricarea refractarelor magnezitice şi a magneziei sinterizate. De aceea conţinutul maxim acceptabil de SiO_2 este 5%; pentru calităţile superioare de refractare magnezitice conţinutul de SiO_2 este de maximum 3% şi pentru produsele cromomagnezitice maximum 2%.

5. CaO, întotdeauna prezent în masele magnezitice, creează numai dificultăţi deoarece formează constituenţi uşor fuzibili sau care produc sfărîmarea produselor. Compuşii uşor fuzibili prezintă dezavantajul de a da o fază lichidă foarte fluidă şi periculoasă care se formează în cantităţi mari în raport cu CaO prezent. Astfel, pentru fiecare 1% CaO se formează 2,8% *CMS*.

Conţinutul maxim admis de CaO poate fi 5%; pentru calităţile superioare de refractare magnezitice acest conţinut nu trebuie să treacă de 3%. Oxidul de magneziu utilizat la fabricarea refractarelor cromomagnezitice trebuie să conţină maximum 2% CaO.

Pentru oxidul de magneziu care trebuie obţinut pe cale chimică se cer condiţii mai severe, şi anume o compoziţie chimică mai bună decît a oxidului de magneziu folosit în mod curent la fabricarea refractarelor magnezitice. Un oxid de magneziu natural, de calitate inferioară, poate fi utilizat la fabricarea refractarelor magnezitice, pe cînd un oxid de magneziu obţinut pe cale chimică trebuie să conţină mult MgO şi puţine impurităţi; la aceasta contribuie şi faptul că uneori este necesar un adaos de mineralizator (Fe_2O_3), ceea ce scade procentul de MgO din produs.

O calitate bună a oxidului de magneziu obţinut pe cale chimică şi folosit ca materie primă în industria refractarelor o impun nu numai investiţiile mari pe care le necesită fabricarea lui, dar o cere în special intensificarea din ultimul timp a proceselor metalurgice în cuptoarele unde se utilizează refractarele magnezitice.

Bibliografie

[1] *Beleanchin D. S., Ivanov B. V. Lapin V. V.*: Petrografiea tehnicescova camnea Moscova Academizdat, 1952.

[2] *Berejnoi A. S.*: Vlieanie fazovovo sostava na svoistva magnezitovîh ogneopornih izdelii, Ogneuporîi Metalurghizdat Moscova nr. 8, 1951.

[3] *Berejnoi A. S.*: O puteah raţionalnavo proizvodstva magnezitovîh ogneuporov iz Satkinscavo magnezita, Ogneuporîi nr. 11, 1952 Metalurghizdat Moscova.

[4] *Budnicov P. P.* şi *colab*: Tehnologhia keramiki i ogneoporov Gostroizdat Moscova 1950.

[5] *Budnicov P. P. Berejnoi A. S.*: Reacţii v tverdih fazah Promstroiizdat Moscova 1949.

[6] *Lebeau H.*: Les hautes températures Edit. Mason, Paris 1950.

[7] *Maranţ A. G.*: O progresivnoi tehnologhii proizvodstva magnezitovîh izdelii Ogneuporîi nr. 7, 1952 Metalurghizdat, Moscova.

[8] *Rait I. R.*: Basic Refractories Edit. Iliffe, Londra 1950.

[9] *Rîbnicov V. A.*: O raţionalnoi tehnologhii proizvodstva magnezitovîh izdelii iz magnezitov Satkincovo mestorojdeniea Ogneuporii nr. 7, 1952 Metalurghizdat Moscova.

[10] *Solacolu S.*: Asupra unei sistematice modulare a refractarelor magneziene, Revista de Chimie 1952 nr. 4—5 Edit. Tehnică, Bucureşti.

[11] *Siniansky V.*: Despre sistematica modulară a refractarelor magneziene Revista de Chimie nr. 9, 1953 Edit. Tehnică Bucureşti.

[12] *Siniansky V., Kissling Al., Solomon L.*: Contribuţii la studiul materialelor refractare forsteritice. Calculul maselor forsteritice, Studii şi Cercetări de Mecanică şi Metalurgie, tom. IV. 1953. Buc., Edit. Academiei R.P.R.

[13] *Siniansky V., Kissling Al, Lobel R.*: Contribuţii la studiul refractarelor dolomitice. Calculul maselor dolomitice, Studii şi Cercetări de Mecanică şi Metalurgie, tom. V, nr. 1—2/1954, Edit. Academiei R.P.R. Bucureşti.

[14] *Siniansky V.*: Problema refractarelor bazice în RPR Metalurgia nr. 2, 1955, Edit. I.D.T. Bucureşti.

Lucrarea a fost predată redacţiei spre publicare, la 20.VII.1955

★

ПО ВОПРОСУ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНЕЗИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

Резюме

В статье делается попытка определить качественные условия, которым должна соответствовась MgO, применяемая в производстве магнезитовых огнеупоров.

★

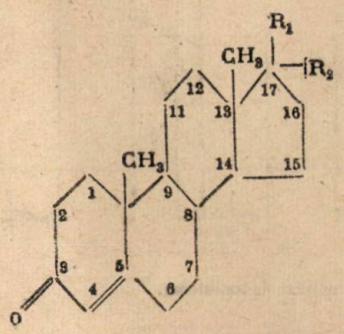
BEITRAEGE ZUM STUDIUM DER MAGNESITISCHEN, FEUERFESTEN MATERIALIEN

In diesem Artikel versuchen die Verfasser die Qualitätsbedingungen festzustellen, welche das Magnesiumoxyd erfüllen muss, um bei der Herstellung der magnesitischen feuerfesten Massen verwendet zu werden.

DOZAREA POLAROGRAFICĂ A TESTOSTERONEI METILTESTOSTERONEI, PROGESTERONEI ŞI VITAMINEI B_2

Dr. farmacist M. STERESCU şi *farmacist S. NEGRIŢESCU*
de la Institutul de Cercetări chimico-farmaceutice

I. Eisenbrand şi Picher [1] au observat că 3 — keto-steroizii cu o dublă legătură în 4 —5 se electroreduc pe electrodul picător de mercur. Prezentăm mai jos formulele de structură ale metiltestosteronei (I), testosteronei (II) şi progesteronei (III):



I. R_1 = OH; R_2 = CH_3
II. R_1 = OH; R_2 = H
III. R_1 = $COCH_3$; R_2 = H

Autorii citaţi mai sus nu dau însă detalii asupra metodei folosite. Nici lucrările ulterioare asupra dozării polarografice a acestor steroizi nu insistă îndeajuns asupra aspectelor teoretice ale problemei [2,3]. Se arată totuşi că este necesar să se lucreze în mediu hidroalcoolic, folosind alcool etilic sau alcool izopropilic. Cercetătorii cehi Zuman, Tenygl şi Brezina au efectuat în anul 1953 un studiu amănunţit al acestei probleme [4]. Ei arată că înălţimile şi aspectul curbelor obţinute depind de *p*H şi într-o oarecare măsură şi de concentraţia în alcool, şi execută o serie de determinări la diferite concentraţii în alcool etilic şi la diferite *p*H-uri, folosind ca electrolit indiferent clorura de litiu sau hidroxidul de litiu.

La *p*H între 3—5 şi la o concentraţie în alcool de 30% se observă atît o treaptă de electroreducere, cît şi o treaptă catalitică.

Treapta de electroreducere observată în mediu acid, se micşorează pe măsură ce *p*H-ul se apropie de 7. La *p*H 7—8,5 se observă o singură treaptă de electroreducere. In mediu alcalin, începînd de la *p*H 9, începe să se observe în afara unei trepte de electroreducere situată la un potenţial mai negativ decît cea observată în mediu acid, şi o treaptă de adsorbţie. Solubilitatea redusă a acestor hormoni în apă, nu permite executarea determinărilor în concentraţii în alcool mai mici de 30%. Inălţimile celor două trepte de electroreducere (mediu acid şi alcalin) cresc liniar cu concentraţiile. Cele mai mici cantităţi dozate au fost de ordinul 2.10^{-4} *M*.

Autorii prezintă o serie de grafice asupra potenţialelor jumătăţii de treaptă la diferite *p*H-uri. Aceste potenţiale, determinate faţă de electrodul normal de calomel variază între — 1,2 V şi — 1,5 V, electronegativitatea crescînd proporţional cu *p*H-ul pentru treapta de electroreducere observată în mediu acid. Pentru treapta de electroreducere observată în mediu alcalin, acest potenţial se situiază între—1,7V şi —1,8 V.

Cei 3 keto-steroizi studiaţi se comportă aproape identic. Pentru acest motiv, în amestec se dozează totalitatea steroizilor prezenţi cu unele excepţii.

Cercetătorii cehi studiază, de asemenea, curba electrocapilară şi constantele de disociere ale acestor keto-steroizi în mediu alcalin. Ei ajung la concluzia că în soluţiile alcoolice alcaline, aceeaşi steroizi se prezintă şi sub o formă disociată, datorită desigur funcţiei carbonilice din 3. Autorii indică metodele de dozare a progesteronei alături de metiltestosteron la *p*H 9,2 folosind constantele lor de disociere diferite. In concluzie autorii recomandă ca dozările să se execute la *p*H între 5—6, în soluţia alcoolică 50%, folosind ca soluţie de bază, soluţia de clorură de litiu *n*/10.

Asupra mecanismului electroreducerii nu avem prea multe de spus. Literatura consultată dă indicaţii foarte sumare. Desigur că prezenţa celor 2 duble legături conjugate, din 3 şi 4—5, este cauza acestei reduceri. Dovada o constituie faptul că 17 keto-steroizi care nu au două duble legături conjugate, nu se electroreduc. Un fapt interesant îl constituie existenţa celor 2 forme tautomere, în mediu alcalin, puse în evidenţă de autorii cehi citaţi. Aceste două forme tautomere par să se găsească în echilibru, datorită faptului că înălţimea curbelor nu este afectată.

Laboratorul nostru şi-a propus încă mai de mult timp să experimenteze metodele de dozare polarografică a cîtorva keto-steroizi folosiţi curent în terapeutică. In afară de aspectul ştiinţific al

problemei, metoda de dozare polarografică prezintă şi un interes de ordin practic, deoarece metodele chimice, în afară de faptul că sînt greoaie (se bazează pe formarea hidrazonelor sau oximelor corespunzătoare), sînt şi puţin precise, hormonii administrîndu-se în cantităţi foarte mici.

Noi am aplicat o metodă principial asemănătoare cu cea propusă de cercetătorii cehi, citaţi mai sus, dar puţin diferită în ceea ce priveşte condiţiile de lucru. In alegerea condiţiilor de lucru, noi ne-am condus şi după indicaţiile pe care le-am primit din Republica Cehoslovacă, de la Institutul de Control al Medicamentelor, din Praga.

Ca soluţie de bază se foloseşte o soluţie hidroalcoolică de clorură de litiu $n/10$ cu o concentraţie în alcool etilic de 82%. Concentraţia în ketosteroizi: 1 ctg la 10 ml soluţie; pH-ul acestei soluţii este 5,54 determinat cu electrodul de sticlă. Potenţialul jumătăţii de treaptă, determinat faţă de electrodul normal de calomel, se situiază pentru metiltestosteron la — 1,55 V; pentru progesteron şi testosteron la — 1,58 V.

Prezentăm curbele obţinute în fig. 1:

Concentraţia pentru curbele *I*, *III* şi *V*: 1.10^{-2} g la 10 ml soluţie de bază.
Concentraţia pentru curbele *II*, *IV* şi *VI*: 5.10^{-3} g la 10 ml soluţie de bază.
Acumulator: 3,8 V. Sensibilitate: 1/50. Temperatura 22°; h = 42 cm, t = 2,45 s.
Oxigenul s-a îndepărtat prin barbotare de azot.

* * *

Insistăm asupra tehnicii folosite de cercetătorii cehi la dozările polarografice curente, deoarece, deşi această tehnică este cunoscută, ea nu este totuşi destul de răspîndită. Se prepară o soluţie etalon în aceleaşi condiţii cu soluţia de dozat. Se polarografiază pe rînd ambele soluţii. Raportul înălţimilor permite calcularea imediată a concentraţiei substanţei de dozat. Lucrînd astfel, un dozaj polarografic durează cel mult $1\,^1/_2$ oră, inclusiv cîntăririle, iar eroarea nu depăşeşte $\pm$ 1%, dacă înălţimile treptelor nu sînt sub 50 mm. Preciziunea acestei metode se datoreşte desigur şi faptului că se evită pipetările.

Metoda polarografică aplicată de noi la dozarea keto-steroizilor arătaţi, puri, a fost experimentată şi la dozarea metiltestosteronei din comprimate, cu rezultate foarte bune.

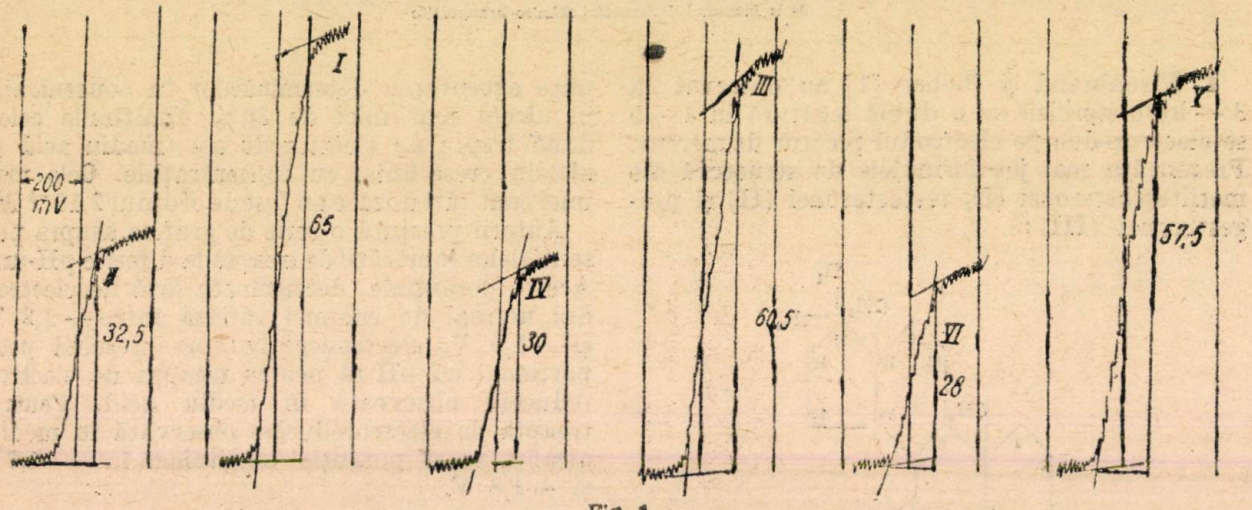


Fig. 1

I şi *II*: Progesteron; *III* şi *IV*: Metiltestosteron; *V* şi *VI*: Propionat de testosteron.

II. Dozarea polarografică a metiltestosteronei din comprimate

Reactivi necesari:

a) *Soluţie etalon de metiltestosteron.*

Se dizolvă 10 mg metiltestosteron în 9 ml alcool de 96°. Se completează la 10 ml cu soluţie de clorură de litiu, *n*, apoasă.

b) *Cloroform.*

c) *Alcool etilic de* 96°.

d) *Soluţie apoasă de clorură de litiu n.*

Tehnica de lucru

Se cîntăresc 10 comprimate. Se pulverizează şi se cîntăresc într-un Berzelius de 25 cm³ o cantitate corespunzătoare la 2 comprimate (10 mg metiltestosteron). Se extrage de 3 ori cu cîte 10 ml cloroform. Soluţiile cloroformice se filtrează printr-un creuzet filtrant I.G. 3, într-o capsulă de porcelan. Se mai spală filtrul cu 10 ml cloroform, care se aduce în aceiaşi capsulă. Se evaporă soluţia cloroformică, pe baia de apă, la sicitate. Reziduul se dizolvă în 9 ml alcool de 96° şi se adaugă 1 ml soluţie de clorură de litiu *n*.

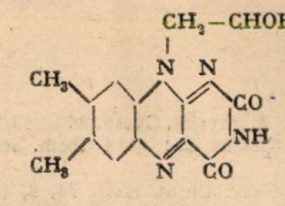
—5 ml din această soluţie se introduc într-un vas de polarografie, se toarnă mercur pe fund şi se barbotează un curent de azot timp de 5 minute. Se polarografiază catodic, începînd de la tensiunea de -1,4 V, cu sensibilitate 1/50, acumulator 38 V. Înălţimea curbei obţinute se compară cu aceea a curbei etalon, obţinută în aceleaşi condiţii.

Conținutul în metiltestosteron (x), exprimat în miligrame pe comprimat, se calculează după formula :

$$x = \frac{5 \times \text{înălțimea curbei probei}}{\text{înălțimea curbei etalon}}$$

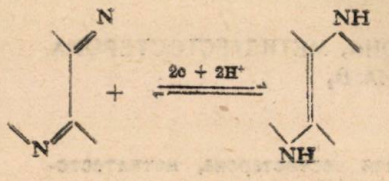
III. Dozarea polarografică a vitaminei B_2

Vitamina B_2 are următoarea formulă de structură :



Faptul că vitamina B_2 se poate electroreduce pe electrodul picător de mercur, a fost observat încă din anul 1941 [5].

Schema electroreducerii a acestei vitamine este desigur următoarea :



De altfel și în organism, vitamina B_2 joacă rolul de acceptor și donator de hidrogen.

Deoarece se administrează în cantități foarte mici, metodele chimice nu se pot folosi pentru

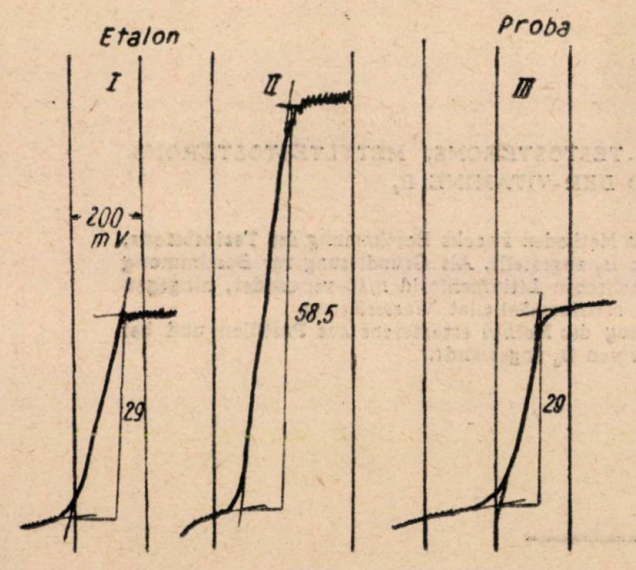


Fig. 2

I și *II* : Vitamina B_2 etalon ; *III*. Vitamina B_2 din polivitamin drajeuri.

dozare. Metodele colorimetrice și fluorometrice pot fi folosite cu preciziune corespunzătoare, aceste metode folosindu-se mai ales în cazuri speciale. Metoda polarografică oferă posibilitatea de a doza cantități mici de vitamină B_2 cu cea mai mare precizie.

Pentru dozarea polarografică a vitaminei B_2 s-a folosit inițial ca soluție de bază, o soluție apoasă de clorură de potasiu $n/10$. In această soluție s-au putut doza în același timp vitamina B_1 și amida acidului nicotinic.

Noi am folosit ca soluție de bază, după indicațiile primite din Republica Cehoslovacă, soluție apoasă de salicilat de sodiu 5%. Concentrația în vitamina B_2 : 10 mg la 100 ml soluție de bază ; pH-ul acestei soluții este 6,4 ; iar potențialul jumătății de treaptă al vitaminei B_2, față de electrodul normal de calomel se situiază la —0,44 V.

Prezentăm curbele obținute în fig. 2 :

Concentrația pentru curba *I* : $1 \cdot 10^{-2}$ g la 100 ml soluție de bază.
Concentrația pentru curba *II* : $2 \cdot 10^{-2}$ g la 100 ml soluție de bază.
Curba *III* : 10 drajeuri polivitamin (5 mg vitamina B_2) la 50 ml soluție de bază.
Acumulator 3,8 V. Sensibilitate 1/10. Temperatura 20° ; $h = 42$ cm ; $t = 2{,}1$ s.
Oxigenul s-a îndepărtat prin barbotare de azot.

* * *

Această metodă noi am aplicat-o cu rezultate foarte bune, atît la dozarea vitaminei B_2 din din fiole, cît și la dozarea vitaminei B_2 din polivitamine drajeuri.

IV. Dozarea polarografică a vitaminei B_2 din polivitamin drajeuri

Drajeurile de polivitamin conțin, pentru un drajeu :

1250 U.I	vitamina A
0,5 mg	vitamina B_1
0,5 mg	vitamina B_2
10 mg	vitamina C
3 mg	vitamina PP
250 U.I.	vitamina D_2

Excipient format din : glucoză, zaharoză, acid citric.

Deoarece prezența celorlalte vitamine și a excipientului ar fi putut influența curba de electroreducere a vitaminei B_2 ne-am convins în prealabil, printr-o serie de încercări, că celelalte vitamine și excipientulnu interferează.

Reactivi

1. *Salicilat de sodiu* p.a.
2. *Soluție etalon de vitamina* B_2.

Se dizolvă 10 mg vitamiă B_2 în 100 ml soluție apoasă de salicilat de sodiu 5%, la balon cotat.

Tehnica de lucru

10 drajeuri, bine pulverizate, se aduc cantitativ într-un balon cotat de 50 cm³ cu o soluție de salicilat de sodiu, apoasă, 5%. Balonul se aduce la semn cu soluția de salicilat de sodiu 5% și se agită puternic timp de 15 minute.

5 ml din această soluție (nu este necesară filtrarea) se introduc într-un vas de polarografie, se toarnă mercur pe fund și se barbotează un curent de azot timp de 5 minute. Se polarografiază catodic, începînd de la —0,2 V, cu sensibilitate 1/10, acumulator 3,8 V.

Înălțimea curbei obținute se compară cu aceea a curbei soluției etalon, obținută în aceleași condiții.

Conținuul în vitamina B_2 (x) exprimat în mg pentru un drajeu se calculează după formula :

$$x = \frac{0{,}5 \text{ înălțimea curbei probei}}{\text{înălțimea curbei etalon}} = 0{,}5 \cdot \frac{29}{29} = 0{,}5 \text{ mg.}$$

Concluzii. S-au experimentat metodele de dozare polarografică a testosteronei, metiltestosteronei, progesteronei și vitaminei B_2.

Aceste metode s-au aplicat la :

1. Dozarea metiltestosteronei din comprimate.
2. Dozarea vitaminei B_2 din fiole.
3. Dozarea vitaminei B_2 din polivitamin drajeuri.

Bibliografie

[1] *Eisenbrand J., Picher H.* : Z. physiol. Chem. 260, 283/1949
[2] *Ekwall P., Lundsten T., Sjöblon L.* : Acta Chem. Scand. 5, 1383, 1951.
[3] *Sartori G., Bianchi E.* : Gazz. Chim. ital., 74, 8, 1944.
[4] *Zuman P., Tenygl J. și Brezina M.*: Chemike Listy nr. 8, 1953.
[5] *Lingane* și *Davies* : J. of Biol. Chem. 1941.

★

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ДОЗИРОВАНИЕ ТЕСТОСТЕРОНА, МЕТИЛТЕСТОСТЕРОНА, ПРОГЕСТЕРОНА И ВИТАМИНА B_2

Резюме

Испытаны полярографические методы дозирования тестостерона, метилтестостерона, прогестерона и витамина B_2.

Для дозирования гормонов применялся водно-спиртный раствор н/10 хлористого лития, а для дозирования витамина B_2 основным использованным раствором являлся 5% водный раствор салицилата натрия.

Испытанные методы применялись для дозирования метилтестостерона в таблетках витамина B_2 в поливитаминовых драже и в ампулах.

★

POLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG DES TESTOSTERONS, METYLTESTOSTERONS, PROGESTERONS UND DER VITAMINE B_2

Es wurden Versuche mit den polarographischen Methoden zwecks Bestimmung des Testosterons, Methyltestosterons, Progesterons und der Vitamine B_2 angestellt. Als Grundlösung zur Bestimmung der Hormone wurde eine Lösung von hydro-alkoholischen Litiumchlorid n/10 verwendet, hingegen für die Bestimmung des Vitamins B_2 eine 5%-ige Natrium-Salicilat Wasserlösung.

Die Versuchsmethoden wurden bei Bestimmug des Methyltestosterons aus Pastillen und bei Bestimmung des Vitamins B_2 aus Pillen und Fiolen von B_2 angewandt.

ANALIZA CROMOTERMOGRAFICĂ DE HIDROCARBURI GAZOASE

R. BUCUR

Student anul IV Universitatea „Victor Babeș"

Analiza cantitativă și calitativă a amestecurilor de hidrocarburi gazoase este o operație practică foarte dificilă datorită faptului că proprietățile fizice și chimice a componenților din amestec sînt apropiate; ori metodele fizice de analiză (conductibilitatea termică, termo-chimică, interferometrică) se bazează tocmai pe urmărirea unei proprietăți caracteristice a componentului din amestec, care în general variază proporțional cu concentrația lui. De aceea, dintr-un început s-a renunțat la analiza amestecului complex în întregimea lui și s-a încercat aplicarea unor metode fizice de izolare în stare pură a componenților amestecului și apoi determinarea cantitativă a fiecărui component în parte prin una din metodele fizice adecuate. In acest scop mult timp s-au folosit metodele distilării fracționate a amestecului complex de hidrocarburi lichefiate cu aer lichid.

Odată cu dezvoltarea tehnicii cromatografice și aplicarea ei la amestecurile gazoase s-a găsit că se poate obține o separare mult mai rapidă și totală a componenților amestecului, datorită proprietăților de adsorbție specifice și totodată foarte diferite de la un component la altul. De aceea, metodele cromatografice de analiză sînt propriu zis metode de separarea componenților și necesită totodată un dispozitiv auxiliar cu care se determină concentrația componenților măsurînd conductibilitatea termică cu celula de conductibilitate, variația indicelui de refracție cu interferometrul sau efectul caloric de ardere, cu un termocuplu.

Metodele cromatografice de analiză se bazează pe proprietatea straturilor superficiale interfazice a corpurilor solide, de a se îmbogăți spontan în componentul gazos cu care se află în contact, fenomen denumit adsorbție. Acest fenomen este condiționat de forțele de interacțiune ce se manifestă între moleculele gazului și stratul superficial al adsorbantului și va depinde de natura adsorbantului și a gazului, cît și de presiunea de echilibru și de temperatură. Pentru un adsorbant și un gaz dat, cantitatea de substanță adsorbită va depinde numai de presiunea de echilibru și de temperatură. Pentru un adsorbant și un gaz dat, cantitatea de substanță adsorbită va depinde numai de presiunea de echilibru p, și de temperatura T. $a = f(p,T)$. Și cum în studiul adsorbției se urmărește variația cantității de substanță adsorbantă la T = constant, ecuația se scrie: $a=f(p)$, la T=constant și se numește izotermă de adsorbție. In cazul cînd forțele de interacțiune moleculară sînt neglijabile, adsorbția se face în strat monomolecular și este redată de izoterma lui Langmuir.

$$a = a_{max} \frac{b_p}{1 + b_p} \qquad (1)$$

în care:

a este volumul de gaz adsorbit, la presiunea de echilibru p;

a_{max} — volumul maxim de saturare;

b — constantă ce depinde de T.

La presiuni mici $b_p \ll 1$ izoterma lui Langmuir se scrie: $a = a_{max} \cdot bp = G_p$ dacă notăm cu $G = ba_{max}$.

Metodele de analiză cromatografică

In forma cea mai generală metoda cromatografică de analiză constă în trecerea unui amestec gazos de substanță printr-o coloană cu silicagel pe care componenții amestecului se adsorb diferit (formarea cromatogramei). După aceea coloana se „developează", adică se spală cu un gaz convenabil. In acest caz diferiții componenți ai amestecului formează în coloană benzi cromatografice diferite care se mișcă cu o viteză determinată de intensitatea adsorbției și din care cauză are loc separarea totală a componenților.

Se cunosc trei metode de bază: 1-analiză frontală, 2-analiză prin deplasare și 3-analiză prin developare.

1. *Analiza frontală.* Proba de analizat este trecută continuu prin coloana de adsorbție, în concentrație constantă, într-un curent de azot. Pentru un amestec de substanță (serie homo-

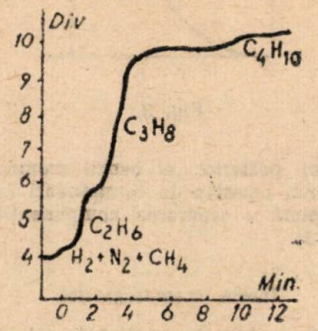


Fig. 1.

loagă de hidrocarburi) apar o serie de trepte în număr egal cu cel al componenților și de înălțime proporțională cu cantitatea relativă în amestec (fig. 1). Instrumentul de înregistrare este legat la ieșirea coloanei.

2. *Analiza prin deplasare.* Amestecul de analizat este adus în capul coloanei și apoi împins prin coloană cu ajutorul vaporilor de deplasare antrenați în concentrație constantă într-un curent de azot. Vaporii de deplasare trebuie să fie adsorbiți mai energic decît ori care din componenții amestecului. Curba de randament, adică diviziunile instrumentului de înregistrare reprezentate grafic în funcție de cantitatea de gaz trecut prin coloană, are aspectul celei de la analiza frontală.

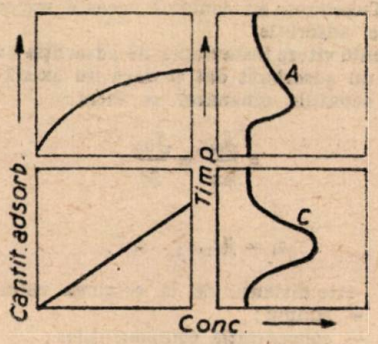


Fig. 2

3. *Analiza prin developare.* Proba de amestec de gaz este dusă în capul coloanei unde prin adsorbția ei se formează cromatograma. Developarea cromatogramei (spălarea coloanei cu gaz pur), duce la separarea completă a componenților care se repartizează în lungul coloanei sub formă de benzi separate în funcție de capacitatea lor de a fi adsorbite. Proba păreseşte coloana în curentul de gaz de antrenare și concentrația ei se înregistrează în funcție de volumul de developare, respectiv, de timp. Rezultatele înregistrării pot fi aproximate cu una din cele două curbe de randament din

fig. 2. Tipul *A* cu un maximum pe curba de randament corespunde unei izoterme de tip Langmuir, iar tipul *C* de formă simetrică la o izotermă liniară. Forma asimetrică a curbei de randament de tip *A* este determinată de pierderea con-

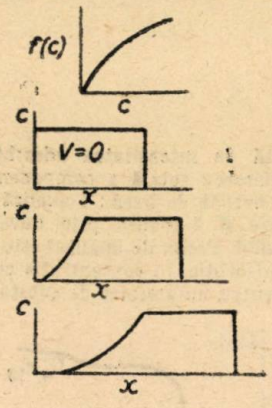


Fig. 3

turului frontului posterior al benzii cromatografice, fapt care în cazul unui amestec de componenţi face ca benzile lor să se suprapună şi separarea componenţilor să devină imposibilă (fig. 3).

Teoria cromatografiei

Am văzut că posibilitatea aplicării diferitelor variante ale metodei cromatografice este limitată de pierderea conturului benzilor componenţilor datorită caracterului curbiliniu al izotermei şi difuziei longitudinale. Efectul de îngustare al benzilor componenţilor adsorbiţi poate fi realizat prin modificarea caracteristicii de adsorbţie a adsorbantului astfel ca să apară „unda de volum" a componenţilor respectivi. Prin „undă de volum" se înţelege banda cromatografică îngustată la maximum. Un astfel de factor poate fi cîmpul de temperatură, cîmpul de înaltă frecvenţă şi în unele cazuri particulare, cîmpul electric sau magnetic. Din cauza analogiei cu spectrul — poziţia stabilă bine determinată a fiecărei benzi şi lăţimea extraordinar de mică a acestor benzi, Juhovitki şi Tukeltaub au denumit această metodă „analiza spectrală de adsorbţie".

In cazul unui viteze instantanee de adsorbţie a unui amestec de gaze pe un adsorbant dat şi dacă nu există difuzie longitudinală, ecuaţiile dinamicei se scriu:

$$\alpha \frac{\partial c_i}{\partial x} = \frac{\partial a_i}{\partial t}. \qquad (1)$$

$$a_i = f(c_1, c_2 \ldots; T) \qquad (2)$$

în care:

x este distanţa de la originea coloanei;
t — timpul;
c_i — concentraţia componenţilor;
a_i — cantitatea adsorbită a componentului de ordinul i
T — temperatura absolută, de care depinde capacitatea de adsorbţie.

Prima ecuaţie caracterizează bilanţul de materie într-o secţiune dată a coloanei, iar ecuaţia a doua este ecuaţia de adsorbţie a unui amestec.

Să admitem că, concomitent cu deplasarea gazului de antrenare, se mişcă de-a lungul coloanei un cuptor electric care are un gradient de temperatură oarecare, şi că viteza de deplasare a cuptorului este w. In acest caz şi „undele de volum" ale componenţilor se mişcă cu aceeaşi viteză. Rezolvînd sistemul de ecuaţii de mai sus pentru caz staţionar ajungem la ecuaţiile:

$$\alpha c_i = w a_i, \quad a_i = f(c_1, c_2 \ldots T) \qquad (3)$$

care ne arată că într-adevăr viteza de deplasare a tuturor componenţilor este aceeaşi şi egală cu w. Pentru cazul unei izoterme liniare de adsorbţie, $a_i = G_i(T)\, c_i$ ecuaţia de mai sus devine $\alpha c_i = G_i(T)\, c_i w$ din care scoatem w:

$$w = \frac{\alpha}{G_i(T)} \qquad (4)$$

$$G_i = A e^{\frac{Q_i}{RT_i}}.$$

Dat fiind că α şi w sînt mărimi constante într-un punct dat şi la un moment dat în coloană rezultă egalitatea coeficienţilor de adsorbţie ai tuturor componenţilor. Aceasta înseamnă că într-o secţiune dată a coloanei componenţii nu pot coexista şi singura repartiţie care corespunde ecuaţiei de mai sus este separarea completă a amestecului. Fiecare component se plasează într-o anumită parte a cîmpului de temperatură după valoarea coeficientului de adsorbţie. Deoarece există numai un singur punct în care este satisfăcută ecuaţia (4) banda fiecărui component în parte se va îngusta pînă la o linie matematică. Ingustarea benzii componentului i pentru cazul izotermei liniare are loc datorită faptului că viteza de deplasare a frontului posterior al benzii este mai mare decît cea a frontului anterior.

Viteza de îngustare a benzii este dată de ecuaţia:

$$\frac{d\Delta}{dt} = \frac{d}{dx}\left(\frac{\alpha}{G}\right) \qquad (5)$$

Δ — este lăţimea benzii, care rezolvată în raport cu timpul ne dă $\Delta = \Delta_0 e^{-\sigma w t}$

$$\sigma = \frac{Q}{RT^2}\frac{\partial \rho}{\partial x}.$$

Lăţimea benzii, în cadrul presupunerilor făcute tinde exponenţial spre zero în funcţie de timp, adică tinde în mod nelimitat să se îngusteze. In realitate, în cazul unei izoterme curbilinii şi din cauza existenţei difuziei longitudinale, lăţimea benzii nu tinde spre zero, ci spre o distribuţie asimptotică.

Poziţia benzilor componenţilor în cîmpul de temperatură cu gradient liniar va fi dată de relaţia:

$$T_i = \frac{Q_i}{R \ln A\, \eta} \qquad (6)$$

Q este căldura de adsorbţie

$$\eta_i = \frac{w}{\alpha}.$$

Deci în cîmpul de temperatură a cuptorului electric mobil, fiecare component va ocupa o poziţie unică determinată de căldura lui de adsorbţie. In zona temperaturilor mai înalte va rămîne în cantitate mai mare componentul cu căldură de adsorbţie mai mare.

Existenţa cîmpului de temperatură mobil nu este suficient pentru a duce la separarea completă a componenţilor din amestec. Intradevăr, prin mişcarea cuptorului are loc un proces de rectificare continuă a amestecului adsorbit care tinde spre o separare completă a amestecului, pentru o lungime foarte mare a coloanei. Pentru obţinerea unei separări rapide a componenţilor este nevoie de a suprapune peste efectul desorbţiei termice un factor cu acţiune stabilă care să asigure o viteză de mişcare constantă a componenţilor. Acest factor a fost ales curentul gazului de antrenare. Pentru un component pur cu izotermă liniară de adsorbţie fie v viteza de mişcare a cuptorului şi w viteza de mişcare a componentului. Dacă $w > v$ atunci banda se va mişca înaintea cuptorului şi va trece de la o temperatură mai mare la una

mai mică. Cu asta însă, w scade şi cuptorul ajunge banda din urmă. Cînd banda cromatografică a componentului pur a ajuns în acel loc a cîmpului de temperatură unde $w=v$ ea se va mişca cu viteza egală cu a cuptorului. Dacă din cauze locale (mişcarea neregulată a gazului de antrenare sau a cuptorului) banda cromatografică depăşeşte temperatura caracteristică atunci $w<v$ şi cuptorul o ajunge din urmă şi banda îşi reia locul caracteristic. Deci curentul de gaz are 2 funcţii: 1 — plasează componenţii în locuri anumite în cîmpul de temperatură, 2 — asigură mişcarea fiecărui component cu viteza cuptorului.

Analizînd modul de repartiţie a componenţilor unui amestec de hidrocarburi dintr-o serie homoloagă ne vom folosi de regula lui Traube-Duclos $Q_1 = D + n\Delta$, unde D şi Δ sînt constante, iar n — numărul atomilor de carbon din hiarocarbură. Conform ecuaţiei (6) locul de fixare a componentului i în cîmpul de temperatură este bine determinat pentru fiecare termen al seriei homologe şi variază liniar cu numărul atomilor de carbon. In curba de randament vor apare o serie de maxime distribuite uniform cu valori bine stabilite a temperaturii, ceea ce permite şi o identificare calitativă a componenţilor din amestec.

Analiza de hidrocarburi

Amestecul de hidrocarburi supus separării se trece printr-o coloană cu silicagel de diametru şi lungime aleasă convenabil. Developarea cromatogramei termice are loc prin acţiunea simultană a gazului de antrenare şi a cîmpului de temperatură mobil. Variaţia concentraţiei componenţilor la cealaltă extremitate a coloanei se determină în mod continuu cu interferometrul de gaz sau cu celula de conductibilitate termică.

Schema unui model de cromatografie este dată în fig. 4: pe coloana (*1*) umplută cu silicagel se mişcă un cuptor mobil (*2*) care creează gradientul de temperatură. Gazul de antrenare (aerul) este menţinut la o viteză constantă de curgere cu debitmetru (*5*) şi apoi trecut prin vasele de spălare (*3*) cu soluţie KOH 30% şi prin coloana cu $CaCl_2$(4).

In cazul unui amestec de 7 componenţi, curba de randament este redată în fig. 5 din care reiese ordinea de ieşire a componenţilor din coloană: metan, etan, etilen, propan, propilen, butan şi *i*-butilen. Temperatura de ieşire a fiecărui component în parte este bine determinată şi caracterizează calitativ componenţii amestecului, la o valoare dată a lui η. Din curba de randament se vede că distanţa între componenţi nu este constantă şi aceasta din cauză că nu s-a putut realiza un gradient liniar de temperatură. Calitatea separării componenţilor depinde de valoarea η, care totdeauna este mai mic decît unitatea. Exactitatea analizei este determinată de exactitatea de lucru a aparatului de înregistrare şi în cazul unei celule de conductibilitate termică este de aproximativ 2%.

Din cele descrise reiese că pe lîngă simplitate, metoda

Fig. 4

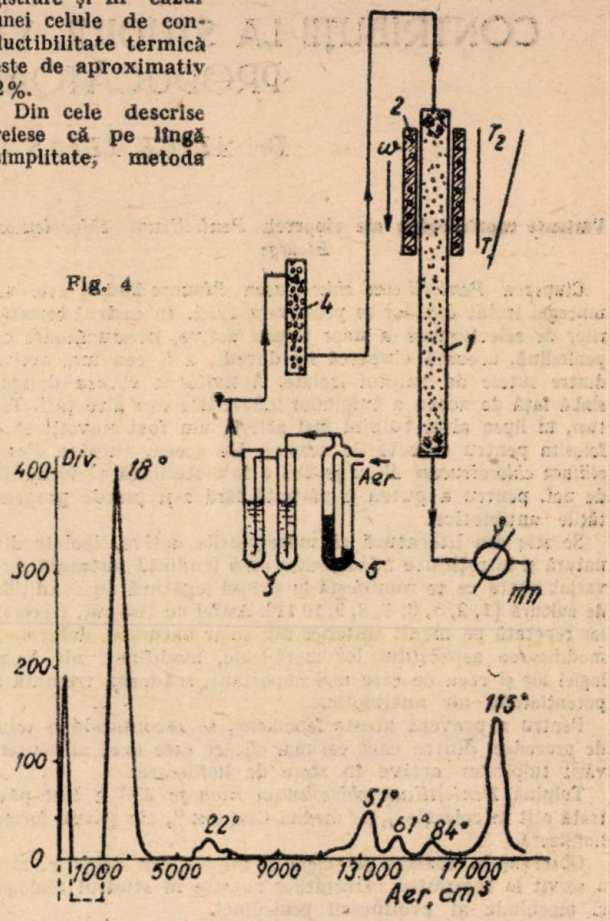


Fig. 5

prezintă avantajul de a fi foarte rapidă şi de aceea indicată în cazul analizelor industriale în serie.

★

ХРОМОТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Резюме

Автор делает краткий обзор классических методов хроматографического анализа газовых смесей и сравнивает их с новым аналитическим методом, значительно более простым и эффективным.

В основу хромотермографического метода положено одновременное действие проявления и десорбции, ведущее к полному разделению компонентов смеси, четко выявляемому приведенными в тексте „абсорбционными спектрами".

★

CHROMOTHERMOGRAPHISCHE ANALYSE DER GASFÖRMIGEN KOHLENWASSERSTOFFE

Nach einer kurzen Angebung der klassischen chromatographischen Analysemethoden der Gasmischungen, weist man auf eine neue, viel einfachere Analysemethode hin. Das Prinzip der chromothermographischen Methode begründet sich auf die gleichzeitige Entwicklungsaktion und thermische Desorbtion welche die gänzliche Ausscheidung der Komponenten einer Mischung ermöglichen, so wie es aus den im Text angefuhrten „Adsorbtionsspektren" ersichtlich ist.

CONTRIBUŢII LA STUDIUL VARIABILITĂŢII MUCEGAIURILOR PRODUCĂTOARE DE PENICILINĂ

Dr. ALICE ILIAN şi SILVIA RĂDULESCU

Variante morfologice ale ciupercii *Penicillium chloroleucon Biourge*

Ciuperca *Penicillium chloroleucon Biourge* 286 *) este un mucegai izolat din sol în primăvara 1952. În cadrul cercetărilor de selecţionare a unor tulpini active, producătoare de penicilină, această ciupercă s-a dovedit a fi cea mai activă dintre sutele de tulpini izolate. Activitatea ei era desigur slabă faţă de aceea a tulpinilor industriale din alte ţări. Totuşi, în lipsa altei tulpini mai active, am fost nevoiţi să o folosim pentru cercetările noastre. De aceea, tulpina *Penicillium chloroleucon Biou ge* 286 a fost studiată şi urmărită de noi, pentru a putea fi păstrată fără a-şi pierde proprietăţile antibiotice.

Se ştie din literatură că mucegaiurile active, izolate din natură şi întreţinute în laborator au o tendinţă naturală spre variabilitate ce se manifestă în strînsă legătură cu condiţiile de cultură [1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10 11]. Astfel cu timpul, trecerea lor repetată pe medii sintetice sau chiar naturale, determină modificarea aspectului lor morfologic, modificări ale fiziologiei lor şi ceea ce este mai important, scăderea treptată a potenţialului lor antibiotic.

Pentru a preveni aceste fenomene, se recomandă o serie de procedee, dintre care cel mai eficace este acel al conservării tulpinilor active în stare de liofilizare.

Tulpina *Penicillium chloroleucon Biourge* 286 a fost păstrată atît în colecţie „pe mediul Czapeck", cît şi sub formă liofilizată.

Observaţiile noastre se referă la tulpina din colecţie, care a servit la începutul cercetărilor noastre la studiul biologic şi biochimic al producerii penicilinei.

Din punct de vedere morfologic, tulpina se prezenta astfel **:

Macroscopic pe m. Czapeck: colonii la început albe, după 2 — 3 zile, început de sporulaţie la centrul coloniei, de culoare albastră-verzuie; lizieră de creştere 1 — 1,5 mm. După 5 — 7 zile, culoarea coloniei devine verde-cenuşie, întîi deschisă, apoi mai închisă. Reversul întîi necolorat, apoi brun deschis. Colonia are aspect velutinos, cu 3 — 5 şanţuri radiare, cu picături de secreţie albe sau uşor gălbui la centru. Cînd îmbătrîneşte, dispare zona albă de creştere, iar culoarea coloniei devine cenuşiu-cafenie. Cu timpul produce un pigment galben, care difuzează în mediul de cultură.

Microscopic: conidioforii apar subţiri şi scurţi (100 — 150 μ lungime, şi 3 — 3,5 μ lăţime) purtînd ramuri foarte scurte; metule puţine ca număr, uşor umflate la capăt, cu lungimea de 8 — 12 μ; acestea purtînd sterigme (3 — 5), de asemenea, uşor umflate la capăt, măsurînd 6 — 12/2,5 — 3,5 μ. Conidiile sînt sferice sau ovoide, cu diametrul de 2,8—3,5 μ, formînd lanţuri paralele cu aspect monoverticilat.

In vederea obţinerii unor cantităţi mai mari de filtrate crude de penicilină, care urmau să fie supuse extracţiei chimice, ciuperca a fost cultivată pe un mediu cu extract de porumb în plăci Roux. Pe acest mediu, mucegaiul se dezvoltă în 2—3 zile, formînd în a 4—5 zi un miceliu ce acoperă mediul în întregime, bine sporulat şi de o culoare verde-albăstruie vie.

S-a observat la un moment dat că în unele plăci miceliul prezenta o culoare mult mai deschisă. Cîteodată, loturi întregi prezentau un miceliu care în loc să aibă culoarea iniţială, verde vie, aveau o culoare verzuie-cenuşie, aproape albicioasă. Izolări făcute din aceste micelii ne-au arătat că nu este vorba de o infecţie cu o altă ciupercă. Activitatea antibiotică a acestor loturi nu era cu nimic deosebită de aceea a loturilor normale.

Fenomenul şi-a găsit explicaţia în momentul cînd a apărut pentru prima oară disociaţia tulpinii 286 pe m. Czapeck. In cadrul unei colonii verzi s-a observat apariţia unor sectoare triunghiulare albe. Aceste sectoare albe erau perfect delimitate de restul coloniei, care avea o culoare verde vie. După cum a arătat examenul microscopic, nu era vorba de o zonă sterilă, ci de un miceliu perfect normal, cu aspect asemănător celui din zona verde şi bine sporulat.

Repicările făcute din sectorul alb, ca şi din partea verde a coloniei au dat colonii, ce păstrau aceste caractere: din zona verde s-au obţinut culturi verzi, iar din zona albă, culturi albe.

In cursul subculturilor pe care le-au suferit cele două variante ale tulpinii 286, fenomenul de disociaţie a mai putut fi observat, mai ales la varianta verde, în timp ce varianta albă dădea foarte rar cîte un sector foarte mic, colorat în verde. In condiţii identice de cultură (pe m. Czapeck, la temperatura de 24°C) variantele şi-au păstrat caracterele de pigmentaţie.

Apariţia variantelor verde şi albă a mai luat şi alte aspecte morfologice macroscopice, în afară de cel clasic de sector. Astfel, trecînd tulpina albă din cultură agitată de pe mediul lichid cu extract de porumb, pe m. Czapeck solid, a putut fi observat aspectul următor (fig. 1 şi 2): în jurul fragmentului de miceliu a apărut o zonă albă, sporulată. La periferia acesteia s-a format o zonă reliefată, pufoasă, formată din hife sterile tot albe. De jur împrejur s-a dezvoltat mai departe un miceliu normal, bine sporulat, pigmentat în verde. S-au făcut subculturi din cele două zone — albă, centrală şi verde, periferică — pe mediu Czapeck; subculturile au păstrat caracterele de pigmentaţie ale sporilor din zona respectivă.

Un alt aspect a fost obţinut în urma repicărilor din sectoare verzi, foarte mici, apărute în cadrul unor colonii albe, pe m. Czapeck (extrem de puţine în raport cu numărul total de colonii studiate, fig. 3). Acestea au dat colonii cu următorul aspect (fig. 4): pe locul repicării a luat naştere o colonie rotundă, care a sporulat după cîteva zile, luînd un aspect verde viu. Cînd această colonie a atins diametrul de circa 8 — 10 mm, zona de pigmentaţie verde s-a oprit net şi s-a înconjurat de un miceliu bine sporulat, însă alb. S-au făcut repicări din cele două zone, verde şi albă pe m. Czapeck; şi în acest caz s-au păstrat în subculturi, caracterele de pigmentaţie respective.

Cele două variante, albă şi verde, ale tulpinii 286, au fost păstrate în laborator pe m. Czapeck. Au fost făcute studii asupra proprietăţilor lor morfologice, biochimice şi antibiotice.

1. *Din studiul morfologic microscopic* s-au constatat unele deosebiri de ordin biometric. Astfel, aparatul sporifer al variantei albe, depăşea uşor prin dimensiunile atît ale articolelor sale cît şi ale sporilor, varianta verde. In rest aparatul vegetativ prezenta aceleaşi caractere morfologice la ambele forme.

2. *Studiul biochimic.* S-a urmărit fermentaţia hidraţilor de carbon, la ambele variante, timp de 20 zile, în apă peptonată, turnesolată, la care s-au adăugat diferite zaharuri. Rezultatele acestor experienţe reies din tabela 1.

Se constată că glucoza a fost intens fermentată de ambele variante. Maltoza şi galactoza au fost, de asemenea, bine fermentate. Rafinoza, inulina şi dextrina au fost slab fermentate. Manita, arabinoza mai puţin fermentate. Amidonul

*) Număr din colecţia mycologică a Institutului de Cercetări Antibiotice

**) Determinarea sistematică şi studiul mycologic al tulpinii au fost făcute de dr. C. Moruzi.

n-a fost deloc fermentat. După 17 zile, varianta albă fermentează bine lactoza, iar cea verde prezintă şi ea un început de degradare a lactozei, care se intensifică în zilele următoare.

3. *Studiul activităţii antibiotice* al celor două variante arată că nu există nici o deosebire esenţială din acest punct de vedere între ele. Amîndouă produc aproximativ aceiaşi cantitate de penicilină, cea albă atingînd valori ceva mai ridicate decît cea verde (10 — 14%).

Incercările au fost făcute cu ambele tulpini atît în suprafaţă, cît şi în culturi agitate.

Din datele analizate mai sus reies următoarele concluzii:

1. Mucegaiul *Penicillium chloroleucon Biourge* 36, izolat din natură ca un mucegai verde, prezintă în condiţiile întreţinerii sale pe medii artificiale în laborator (m. Czapeck) o tendinţă spre variabilitate morfologică. Această tendinţă se manifestă prin disocierea sa în două variante: verde şi albă.

2. Cele două variante au putut fi obţinute şi păstrate în forma pură, albă şi verde.

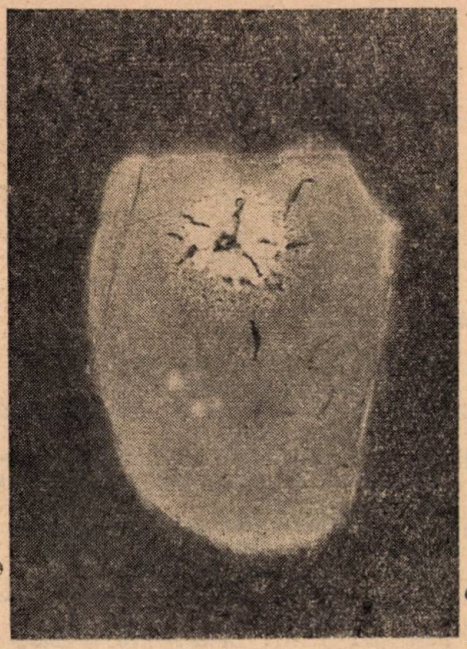


Fig. 1

Fig. 2

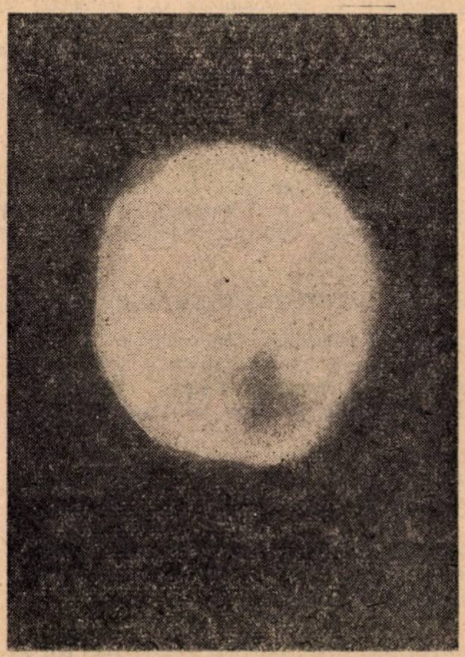


Fig. 3

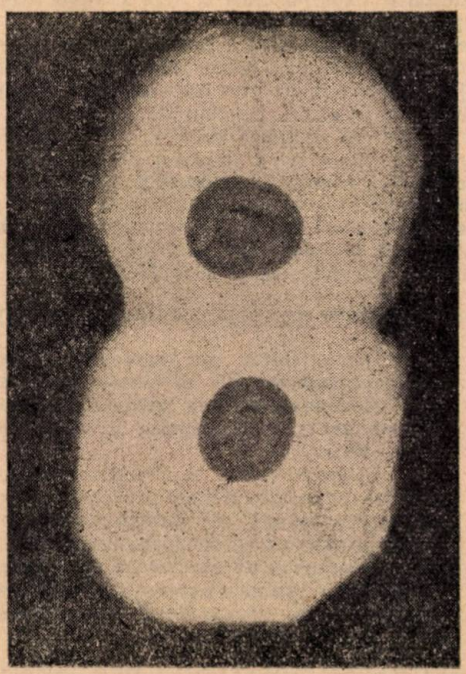


Fig. 4

3. Varianta verde este mai variabilă, cea albă mai stabilă (din punct de vedere al disociaţiei).

4. Cele două variante se deosebesc prin următoarele caractere:

A. *Morfologice*: o uşoară depăşire în dimensiunile articolelor aparatului sporifer şi sporilor la varianta albă, faţă de varianta verde.

Tabela 1

Fermentaţia hidraţilor de carbon de către *Penicillium chloroleucon Biourge* 286, varianta albă (A) şi verde (V)

Zile	Glucoză		Amidon		Rafinoză		Manită		Arbinoză		Lactoză		Maltoză		Inulină		Galactoză		Dextrină		Martor	
	A	V	A	V	A	V	A	V	A	V	A	V	A	V	A	V	A	V	A	V	A	V
1	+	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	+	±	−	−	−	−	+	−	−	−
2	++	++	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	+	+	−	−	−	−	+	−	−	−
3	++	++	−	−	±	±	±	−	±	±	−	−	+±	+±	±	±	±	−	+	±	−	−
4	++±	++±	−	−	±	±	±	−	±	±	−	−	++±	+±	±	+	+	+	±	+	−	−
5	++±	++±	−	−	+	+	±	−	+	+	−	−	++±	++	±	+	+	+	±	+±	−	−
6	+++	+++	−	−	±	±	±	−	+	+	−	−	++±	+±	±	+	+	±	±	+	−	−
7	+++	+++	−	−	+	+	±	−	±	±	−	−	++±	++	±	+	+±	+	±	±	−	−
8	+++	+++	−	−	+	+	±	−	±	±	−	−	++	+	±	+	+±	+	±	±	−	−
9	+++	+++	−	−	+	±	±	−	±	±	−	−	++±	+	±	+	++	+	±	±	−	−
10	+++	+++	−	−	+	−	±	−	±	±	−	−	++±	+	±	+	++	+	±	+	−	−
17	+++	+++	−	−	+	−	±	−	±	±	++	±	++±	+	±	+	++	+	±	+	−	−
20	+++	+++	−	−	+	−	±	−	±		+++	+±	++±	+	±	+	++	+	±	+	−	−

Legenda

− absenţa virajului indicatorului
± început de viraj
\+ viraj pozitiv
++ viraj intens
+++ viraj foarte intens.

B. *Biochimice*: fermentarea lactozei, care se produce tardiv la ambele variante, apare ceva mai devreme şi este mai intensă la varianta albă, decît la varianta verde.

C. *Activitatea antibiotică*: nu prezintă deosebiri importante (cea albă este cu 10 — 14% mai activă decît cea verde).

5. Observaţiile redate sînt de ordin pur descriptiv. Determinarea factorilor responsabili de apariţia acestui fenomen ar fi interesantă mai ales din punct de vedere teoretic; din punct de vedere practic, varianta albă fiind chiar ceva mai activă decît varianta verde, fenomenul de disociaţie al tulpinei *Penicillium chloroleucon Biourge* 286 nu a prejudiciat cu nimic cercetările experimentale la care a servit această tulpină timp de mai mulţi ani.

6. Credem că observaţiile noastre prezintă un interes practic. Ele denotă că variantele penicillilor descrise de unii autori [3], [4] şi caracterizate prin deosebiri în ceea ce priveşte activitatea antibiotică, mergînd de la variante mai active pînă la variante complet inactive, nu constituie o regulă generală. Există pe lîngă acestea şi un alt tip de variaţie, cel descris aici, care se caracterizează prin identitatea potenţialului antibiotic la variante pigmentate diferit, atît cantitativ, cît şi calitativ. Apariţia acestui tip de variabilitate nu prejudiciază producţia de penicilină în condiţii de laborator, atît în suprafaţă, cît şi în profunzime.

Bibliografie

[1] *Smith G.*: An introduction in industrial mycology, Arnold and Co, London, 1947.

[2] *Florey H. W.* şi *Chain E.*, etc.: Antibiotics, Oxford Univ. Press, 1949.

[3] *Velu H, Comondon J.*, etc.: Essais de disociation et de séléction de *Penic. Notatum*. Ann. Inst. Pasteur, 73, 42—44, 1947.

[4] *Deshayes, Peyre*: Séléction d'une souche de pénicillium par l'action du milieu, C. R. Séances de l'Académie, 1949, T. 229, pag. 88.

[5] *Thom C., Church M.*: The Penicillia, Ed. Baillère, London, 1930.

[6] *Imşeneţchi A. A.*: Descoperirea antibioticelor şi problemele microbiologiei generale, Bul. Biol. şi med. exp., vol. XXIII, fasc. nr. 5, 1947, Moscova.

[7] *Ermolieva Z.*: Penicillina, Ed. de Stat, 1947.

[8] *Greceanu I., Gherondache C.*: Cercetări asupra suşei G_{400} de *Penicillium Chrysogenum*, Ed. Acad. 1950.

[9] *Greceanu I.* şi *Ilian Alice*: Aspecte biologice ale raporturilor dintre *Penicillium chloroleucon Biourge* şi bacilul paracoli în cultură asociată. Studii şi cercetări de Microbiologie, Inframicrobiologie şi Parazitologie, nr. 2, 1955.

[10] *Mişustin E. N.*: Mediul şi variabilitatea microorganismelor. Ghigiena i Sanitaria, nr. 5, 1950.

[11] *Imşeneţchi A. A.*: Variabilitatea şi selecţia microorganismelor. Uspehi sovremenoi biol., nr. 1, 1946, pag. 45—80.

ПО ВОПРОСУ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЧИВОСТИ ПЛЕСЕНИ ПОРОЖДАЮЩЕЙ ПЕНИЦИЛЛИН

Описываются две морфологические разновидности Penicillium Chloroleucon Biourge 286, послужившие для лабораторных испытаний по производству пенициллина.

Исходная зеленая плесень, изолированная в натуре, породила белую, стабильную разновидность, появившуюся в виде белого участка в рамках зеленой колонии материнского ствола.

Сравнительное исследование обеих разновидностей, белой и зеленой, выявило некоторые морфологические (микроскопические) и биологические отличия. С антибиотической точки зрения обе разновидности обладают одинаковым значением, при небольшом преимуществе белой разновидности (10—14%).

В отличие от описанных в литературе морфологических разновидностей пенициллий, значительно различающихся антибиотическим потенциалом, описывается данный тип разновидности, характерный идентичностью антибиотического потенциала, при различном пигментировании.

BEITRAEGE ZUM STUDIUM DER VARIATION PENICILLIN LIEFERNDER SCHIMMELPILZE

Zwei morfologische Varianten des Penicillium chloroleucon Biourge 286, welcher zur Penicillinforschung im Laboratorium verwendet wurde, werden hier beschrieben.

Der ursprünglich grüne Schimmelpilz gab eine weisse stabile Variante, welche sich durch ihre morfologischen (mikroscopischen) biologischen und antibiotischen Eigenschaften kaum vom Mutterstamm unterscheiden lässt.

Es handelt sich also um eine Art der Variation, welche sich durch gleichwertige, antibiotische Fähigkeiten zwei ganz verschieden pigmentierter Varianten kennzeichnet. Diese steht im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen morfologischen Varianten der Penicillia, welche grosse Unterschiede in der Penicillinsekretion aufweisen.

METODĂ PENTRU STABILIREA CONCENTRAȚIEI CUPRULUI IN ELECTROLITUL DE LA RAFINAREA CUPRULUI PRIN DETERMINAREA DENSITĂȚII

Ing. MARIA SCUMPU și *ing. M. FRUCHTER*

Determinarea densității soluțiilor de electroliți este foarte importantă pentru aflarea concentrațiilor, fără a recurge la metode de analize chimice, în general destul de greoaie.

In diferite manuale (Manualul inginerului chimist vol. II ; Landölt—Börnstein : Tabele fizico-chimice, etc) sînt arătate în tabele valorile concentrației diferiților electroliți în funcție de densitatea măsurată la 18°, 20° sau 25°C. Se poate deci socoti ca practic rezolvată determinarea concentrației soluțiilor apoase ale diferiților electroliți prin măsurarea densității.

Dificultățile apar cînd se pune problema cunoașterii densității unui amestec de mai mulți electroliți, cunoscînd concentrația componenților amestecului, sau cînd se pune problema inversă a aflării concentrației componenților, cînd este determinată densitatea amestecului.

In general, densitatea unei soluții formată din mai mulți electroliți se poate calcula pornind de la densitățile individuale ale fiecărui electrolit, corespunzătoare unei concentrații egale cu suma concentrațiilor componenților.

Această metodă este frecvent utilizată în cazul soluțiilor diluate.

Deoarece în mod obișnuit concentrațiile soluțiilor se exprimă în grame substanță dizolvată într-un litru de soluție (g/l) în calculele și datele experimentale ce se vor prezenta, se va utiliza acest fel de exprimare a concentrațiilor.

De exemplu, dacă se cere să se afle densitatea unei soluții ce conține 24 g Cu/l (60,5 g $CuSo_4$/l), 110 g H_2SO_4/l și 3 g Fe/l (10,7 g $Fe_2(SO_4)_3$/l) se poate utiliza principiul arătat mai sus.

Conform acestei metode trebuie cunoscute densitățile soluțiilor de $CuSO_4$, H_2SO_4 și $Fe_2(SO_4)_3$ la concentrația sumă

$$\Sigma C_i = 60{,}5 + 110 + 10{,}7 = 181{,}2 \text{ g/l.}$$

Cu aceste densități urmează să se facă media ponderată, ținînd seama de concentrația fiecărui electrolit în parte.

Notînd cu :

$C_1, C_2, C_3 \ldots C_n$ = concentrația substanțelor în soluție,

$d_1, d_2, d_3 \ldots d_n$ = densitățile substanțelor la concentrația εC_i,

d_{am} = densitatea amestecului,

avem :

$$d_{am} = d_1 \frac{C_1}{\Sigma C_i} + d_2 \frac{C_2}{\Sigma C_i} + \ldots + d_n \frac{C_n}{\Sigma C_i} . \qquad (1)$$

In cazul exemplului de mai sus :

$C_1 = 60{,}5$ g Cu SO_4/l $\quad d_1 = 1{,}178$

$C_2 = 110$ g H_2SO_4/l $\quad d_2 = 1{,}114$ din tabele

$C_3 = 10{,}7$ g $Fe_2(SO_4)_3$/l $\quad d_3 = 1{,}143$

$\Sigma C_i = 181{,}2$ g/l

Rezultă :

$$d_{am} = \frac{60{,}5}{181{,}2} \cdot 1{,}178 + \frac{110}{181{,}2} \cdot 1{,}114 + \frac{10{,}7}{181{,}2} \cdot 1{,}143 = 1{,}127$$

Experimental, valoarea determinată este $d_{am} = 1{,}125$.

Diferența dintre determinarea experimentală și cea calculată este provocată de mai multe cauze, dintre care trebuie ținut seama că densitățile folosite în calcul s-au obținut din tabele prin extrapolare (ceea ce duce la unele erori).

Calcularea cu formula de mai sus are valoarea mai precisă dacă se utilizează „activitatea" diferiților ioni în loc de concentrația lor. Cum valori asupra activității electroliților nu sînt determinate precis decît pentru puțini dintre ei, formula de mai sus este susceptibilă de erori sistematice care o fac inaplicabilă în unele cazuri (mai ales în cazul soluțiilor concentrate cînd coeficientul de activitate este mult diferit de 1).

Metoda de calcul indicată mai sus, s-a căutat să se aplice în cazul electroliților utilizați la rafinarea electrolitică a cuprului.

Pentru buna funcționare a instalației de rafinare se impune un control riguros a concentrației în H_2SO_4 și $CuSO_4$ a electrolitului ; în mod obișnuit acestea se determină cantitativ la laboratorul central al uzinei.

Titrarea acidității este o operație simplă care se poate face chiar în secție ; determinarea cuprului cu mai mare exactitate nu poate fi executată decît în laboratorul uzinei.

Pentru a elimina necesitatea determinării cuprului s-a presupus că se poate utiliza măsurarea densității soluției pentru a afla concentrația unuia din componenți (ceilalți fiind presupuși cunoscuți prin determinarea directă), utilizînd formula (1). Deoarece electrolitul de la rafinare conține impurități ($NiSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ etc) în cantități relativ scăzute, s-a considerat concentrația lor constantă și echivalentă cu 3 g Fe/l (10,5 g $Fe_2(SO_4)_3$/l).

Pentru verificarea datelor obţinute din calcul s-au făcut experimental determinările de densităţi ale unui amestec de soluţii de $CuSO_4$, H_2SO_4 şi $Fe_2(SO_4)_3$ la temperaturi variînd între 30...50°C. Compoziţia soluţiei a variat astfel : cupru între 25—30 g/l, H_2SO_4 între 110—150 g/l şi $Fe_2(SO_4)_3$ constant la 10,5 g/l.

Comparînd datele experimentale cu cele calculate au rezultat diferenţe care sînt cu atît mai mari, cu cît se referă la soluţii mai concentrate. Astfel, în cazul soluţiei cu 48 g/l Cu,150 g/l H_2SO_4 şi 10,7 g/l $Fe_2(SO_4)_3$, calculul arată densitatea de d_{25}=1,211 pe cînd determinarea experimentală arată d_{25} = 1,205.

Din această cauză nu se pot utiliza în cazul amintit, datele obţinute prin aplicarea formulei (1).

Utilizînd determinările experimentale se propune o formulă empirică care poate găsi aplicarea concretă în cazul rafinării electrolitice a cuprului.

Formula se bazează pe faptul că curba variaţiei densităţii unei soluţii de H_2SO_4, Cu SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$ în funcţie de concentraţia unui component este o dreaptă, avînd diverşi coeficienţi unghiulari, care depind de concentraţia celuilalt component şi ordonate la origină care depind de aciditate şi temperatură.

Această formulă este :

$$D = mC + n \qquad (2)$$

de unde :

$$C = \frac{D-n}{m} \qquad (3)$$

în care :

D este densitatea amestecului la o temperatură variind între 30° şi 50°C (care se determină experimental) ;

C — concentraţia în cupru a electrolitului (care este necunoscută) ;

m şi n — constante care depind de aciditate şi temperatură (care au fost determinate experimental şi sînt redate în în tabelele 1 şi 2).

Pentru valorile intermediare se face interpolarea respectivă.

Valorile lui m *Tabela 1*

Aciditate g H_2SO_4/l	110–125	125–150
m	0,0025	0,0024

Valorile lui n *Tabela 2*

Aciditate g H_2SO_4/l	Temperatura °C				
	30	35	40	45	50
110	1,063	1,060	1,058	1,055	1,053
120	1,068	1,065	1,063	1,060	1,059
130	1,081	1,076	1,072	1,071	1,067
140	1,086	1,081	1,077	1,076	1,072
150	1,091	1,086	1,082	1,081	1,077
160	1,096	1,091	1,087	1,086	1,082

Deci pentru determinarea concentraţiei în cupru a unei soluţii de electrolit, în cazul rafinării electrolitice a cuprului, se titrează aciditatea şi apoi se măsoară, la o anumită temperatură densitatea. Cunoscînd aceste două cifre, se caută în tabelele 1 şi 2 valorile respective ale lui „m" şi „n" şi se introduc în formula (3) de unde se află direct concentraţia în cupru a electrolitului, exprimată în grame la litru.

Dăm următorul exemplu de aplicare a formulei :

Să se determine concentraţia în cupru a unei soluţii de electrolit cu aciditatea 110 g H_2SO_4/l (rezultată la titrare) şi cu densitatea 1,175 măsurată la temperatura de 50°C.

In tabele se găseşte în acest caz :

$$m = 0{,}0025$$
$$n = 1{,}053$$

rezultă deci :

$$C = \frac{1{,}175-1.053}{0{,}0025} = 48{,}8 \text{ g Cu/l.}$$

Această metodă va uşura reglarea rapidă a electrolitului în timpul funcţionării instalaţiei şi va elimina necesitatea determinărilor de cupru în laborator.

Lucrarea a fost executată în laboratoarele Institutului ICEPROM.

★

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ МЕДИ ПУТЕМ УСТАНОВЛЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Резюме

Содержание статьи представляет собой значительный практический интерес, облегчая контроль производства при электролитном рафинировании меди.

★

METHODEN FÜR DIE KONZENTRATIONSBESTIMMUNG DES KUPFERS IM ELEKTROLIT DER KUPFERRAFINATION, DURCH DICHTEBESTIMMUNG

Der Artikel ist von besonderem praktischen Interesse, da er die Fabrikationskontrolle im Elektrolit der Kupferraffinationsindustrie erleichtert.

CRISOFENINA

Industria coloranților este o industrie puțin dezvoltată la noi în țară. Majoritatea coloranților s-au importat și se mai importă și astăzi.

De cîțiva ani au început să se fabrice coloranți simpli care necesită procese tehnologice simple și aparataje simple.

In ultimul timp, un colectiv de specialiști de la fabrica „ Spicul " din București, în frunte cu inginerul șef Al. Iosif au reușit să pună la punct și să fabrice colorantul galben, crisofenina.

Crisofenina, colorant direct substantiv, este un colorant universal putînd fi folosit pentru vopsitul lînei, mătăsii, bumbacului și celulozei.

Prezintă o bună rezistență la lumină. De culoare galbenă cu nuanță intensă, prezintă aspect mai plăcut decît ceilalți coloranți galbeni cunoscuți.

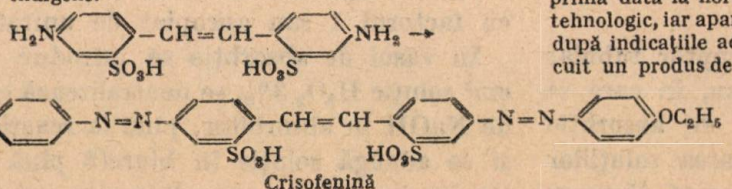
De altfel afirmația că crisofenina este un colorant apreciat se dovedește prin faptul că în trecut s-a importat la noi, deși se făceau alți coloranți galbeni pe alte baze și prin faptul că realizarea în țară a dus la înlocuirea și scoaterea din producție a acestora.

Pînă în prezent fabricarea în țară a crisofeninei nu s-a făcut, deoarece fabricarea crisofeninei necesită aparatură specială în care să nu se mai fabrice alt colorant și o secție specială, fiind un colorant de culoare deschisă care se murdărește ușor.

Prepararea crisofeninei este cunoscută în literatură, însă punerea la punct a procesului tehnologic și realizarea industrială a necesitat multă muncă și pricepere din partea colectivului de inovatori.

Materia primă de la care se pornește este paranitrotoluenul, substanță de import din care se obține acidul diamino-stilben-sulfonic.

Restul substanțelor folosite în decursul procesului tehnologic sînt indigene.



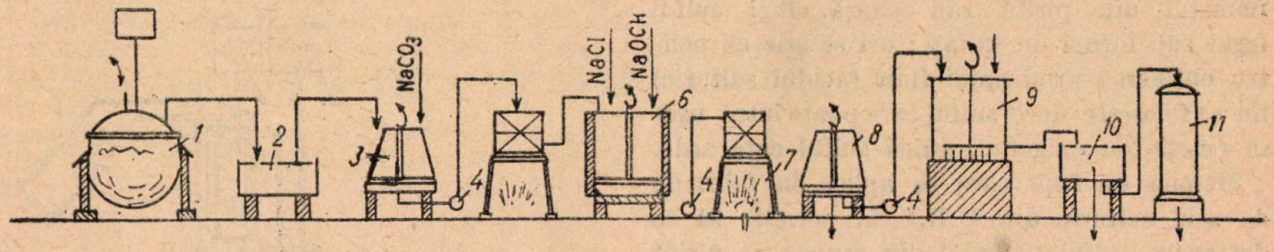
Crisofenină

Fazele principale ale prepapării sînt :

I. Sulfonarea.
II. Oxidarea.
III. Reducerea.
IV. Diazotarea.
V. Cuplarea.
VI. Etilarea.

Dintre acestea cea mai importantă și dificilă fază este oxidarea. Oxidarea necesită o cadă deschisă din beton, căptușită cu faianță. Oxidarea este dificilă deoarece trebuie stăpînite complet și puse la punct condițiile de oxidare. Oxidarea necompletă duce la formarea din paranitrotoluen sulfonic, a derivaților dibenzil care nu formează coloranți.

Dimpotrivă, o oxidare prea avansată duce la distrugerea nucleului stilbenic cu formarea de coloranți din clasa micado.



Fig, 1

1 — sulfonator; *2* — cristalizor pentru acid *p*-nitrotoluensulfonic; *3* — cadă de neutralizare; *4* — pompe; *5* — filtru-presă; *6* — cadă de oxidare cu hipoclorit; *7* — filtru presă pentru dinitro-stilben-disulfonat; *8* — cadă de acidulare; *9* — reductor; *10* — filtru nuce pentru noroi; *11* — montajul pentru acid diamino-stilben-sulfonic.

Este, de asemenea, dificilă, deoarece tot timpul oxidării trebuie să se facă controlul ionilor de clor care trebuie să aibă o anumită concentrație minimă ce indică terminarea oxidării.

Schema instalației industriale pentru fabricarea acidului diamino-stilben-disulfonic este arătată în fig. 1.

Fabricarea crisofeninei la noi în țară reprezintă un progres însemnat în industria coloranților.

Produsul, în prezent, se fabrică în cantități suficiente, la fabrica „ Spicul ", astfel că nu numai că nu se mai importă, ci este cerut și pentru export.

De curînd capacitatea de producție a instalației pentru intermediari a fost mărită.

Ținînd seama de faptul că, crisofenina s-a fabricat pentru prima dată la noi în țară, autorii punînd la punct procesul tehnologic, iar aparatura fiind proiectată și construită integral după indicațiile acestora și că produsul nu numai că a înlocuit un produs de import — realizîndu-se economii anuale de circa 1 500 000 lei, dar se și exportă, putem spune că această inovație constituie o realizare de un merit deosebit pentru colectivul de inovatori ing. Al. Iosif de la fabrica „ Spicul ".

Ing. Maria Alexandrescu

METODA RAPIDĂ PENTRU DETERMINAREA SULFULUI DIN PIRITĂ ŞI CENUŞĂ DE PIRITĂ

Metodele de determinare a sulfului, folosite pînă acum în controlul fabricaţiei acidului sulfuric, sînt metoda clasică de dezagregare cu apă regală, evaporare şi precipitare cu clorură de bariu a sulfului existent şi metoda dezagregării cu peroxid de sodiu. Ambele metode sînt greoaie şi în afară de aceasta, prezintă dezavantajul că cer un timp îndelungat de executare, ceea ce împiedică cunoaşterea imediată a rezultatelor. Pe de altă parte, în metodele amintite, se obţine final, atît sulful flamabil din pirită sau cenuşă, cît şi sulful legat sub formă de sulfaţi; ori se ştie că pentru obţinerea produsului finit (acidul sulfuric) nu se foloseşte decît sulful care poate intra uşor în reacţie cu oxigenul, adică sulful care arde.

Metoda de faţă care se aplică în fabricile de acid sulfuric din U.R.S.S., permite să se determine sulful flamabil din cenuşa de pirită care rezultă la prăjire, şi din pirita încărcată în cuptoare. Ea se bazează pe arderea unei cantităţi exact cîntărite de material în cuptorul electric, absorbţia bioxidului de sulf degajat în apă oxigenată, urmată de titrarea acidului sulfuric format în soluţie de hidroxid de sodiu. După cantitatea de hidroxizi de sodiu consumată se stabileşte conţinutul în sulf flamabil. Reacţiile decurg conform ecuaţiilor:

$$4FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2 \qquad (1)$$

$$SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4 \qquad (2)$$

$$H_2SO_4 + 2\,NaOH = Na_2SO_4 + 2\,H_2O \qquad (3)$$

Aparatura constă dintr-un cuptor tubular cu tub de cuarţ sau de porţelan, în care se aşază nacela cu material, vasul de absorbţie şi vasul în care se face evacuarea soluţiilor folosite. Cuptorul de ardere constă dintr-un tub de cuarţ sau de porţelan, lung de 50 cm şi cu diametrul de 15—17 mm, înfăşurat cu o rezistenţă de cromnichel. Un capăt al tubului serveşte pentru introducerea nacelei cu material, iar celălalt pentru conducerea produselor gazoase în vasul de absorbţie.

Tubul se închide cu un dop de cauciuc prin în care se trece o ţeavă de porţelan, cuarţ sau în lipsă, de Jena. Această ţeavă se uneşte printr-un racord de cauciuc cu vasul de absorbţie. Aerul necesar combustiei intră în cuptor pe la celălalt capăt, printr-un flowmetru etalonat de la 0 la 15 l/min, cu care se măsoară viteza aerului. Este bine ca aerul să treacă prin două coloane cu var sodat ($NaOH + CaCl_2$). Pentru

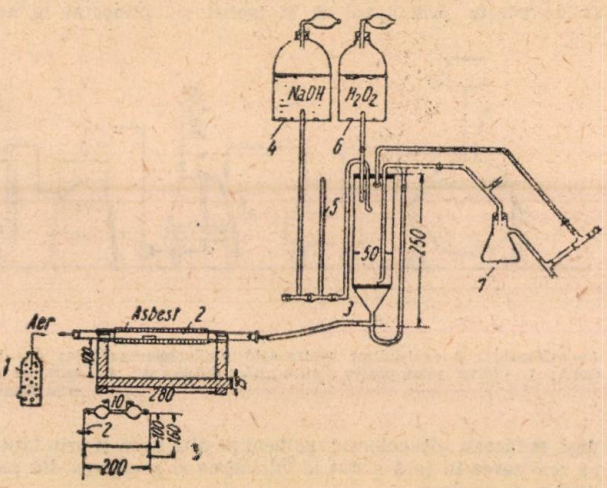


Fig. 1

vasul de absorbţie se foloseşte filtrul Gooch (Schott) nr. 2.

Mersul analizei. Inainte de începerea lucrului se pregătesc următoarele soluţii:

3—5% perhidrol (100 cm³ perhidrol 30% la 900 cm³ apă);

0,15 *n* hidroxid de sodiu (dacă este posibil cu factorul 1 sau apropiat de unitate).

In vasul de absorbţie se introduc circa 30 cm³ soluţie H_2O_2 3%, se neutralizează cu soluţie de NaOH în absorbitor, pînă la reacţie neutră şi se adaugă soluţie în biuretă pînă la zero. Produsele gazoase rezultate din ardere, trec prin tub, străbat placa poroasă şi sub formă de mici bule sînt absorbite de soluţia de H_2O_2. Titrarea acidului sulfuric format se face concomitent cu arderea piritei, folosind ca indicator roşul de fenol. In timpul titrării, soluţia este agitată prin barbotarea gazelor care trec

prin ea, operație care are loc în timpul efectuării analizei.

Sfîrșitul reacției se stabilește prin încetarea variației culorii soluției de absorbție. Odată cu terminarea operației de ardere, se scoate dopul de cauciuc și țeava de porțelan, se răcește țeava în aer și se spală cu apa distilată care intră în absorbitor datorită vidului. Dacă soluția virează după spălare, devenind acidă, se titrează din nou, se evacuează apoi soluția din vasul de absorbție în vasul special pentru colectarea soluțiilor folosite, prin închiderea robinetului care face vid în aparat (*1*) și deschiderea vidului la acest vas colector (robinetul *2*). După evacuare, se închide robinetul *2*, se deschide robinetul *1*, se adaugă soluție de perhidrol pentru analiza următoare:

Procentul de sulf se calculează după formula:

$$\%S = \frac{K.a\ 0{,}0024.100}{G}$$

în care:

a este numărul de cm³ soluție NaOH 0,15 *n*;

K — factorul soluției de hidroxid;

G — cantitatea de pirită sau cenușă;

0,0024 g sulf corespund unui cm³ soluție NaOH 0,15 *n*.

Pentru obținerea unor rezultate bune este necesar să se țină seama de următoarele puncte:

1. Proba de pirită sau cenușă trebuie să fie fin măcinată. Prin frecare între degete să nu se simtă granule.

2. Cantitatea de material (0,2 g pirită și 0,5 g cenușă) se cîntărește cu precizie de 0,0002 g și se așază în nacelă în strat fin.

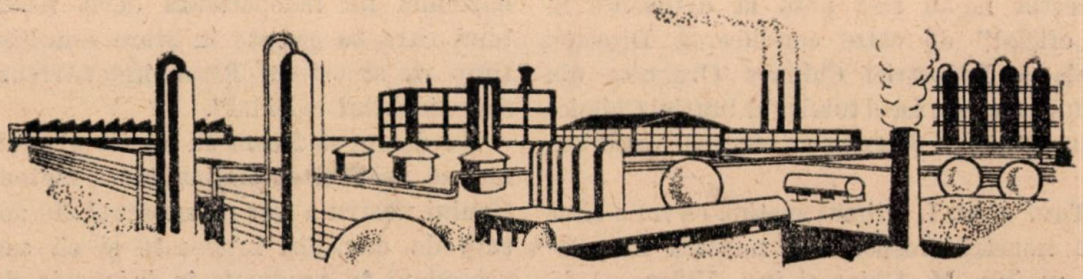
3. In primele minute arderea se face la temperatura de 450...500°C după care se începe reglarea reostatului cuptorului, aducîndu-se temperatura la 920°, ceea ce corespunde temparaturii maxime de ardere a piritei în cuptor. Menținîndu-se 20 minute această temperatură, arderea se face complet. Dacă nu se respectă aceste condiții, materialul se va aglomera la suprafață și se vor obține rezultate inexacte.

4. Pentru titrare se folosește soluție de hidroxid de sodiu pentru pirită, cît și pentru cenușă de pirită. La această normalitate se pot folosi biurete de 50 cm³.

5. Indicatorul utilizat este roșul de fenol, al cărui *p*H variază între limitele 7—8 de la galben spre roșu, dînd o schimbare de culoare destul de netă.

Propunerea de inovație de mai sus a fost introdusă de tov. ing. Răitaru Olimpia de la I.C.E.C.H.I.M., la Combinatul chimic nr. 2 și uzina Petre Poni.

Ing. F. Herescu



CONTRIBUȚII ASUPRA INNOBILĂRII INDUSTRIALE A ACIZILOR NAFTENICI

Ing. St. ANASTASIU

In Revista de Chimie nr. 12/1955 a apărut articolul „Precizări în legătură cu separarea nesaponificabilelor din leșiile naftenice semnat de tov. conf. I. Drimuș și articolul „Asupra unor aspecte ale procedeului de vaporizare în echilibru a leșiilor naftenice semnat de tov. prof. dr. I. V. Robu, ambele ca răspuns la articolul nostru „Contribuții asupra înnobilării industriale a acizilor naftenici" apărut în Revista de Chimie nr. 9/1955.

Ne surprinde că articolul nostru care socotim că nu a avut alt scop decît să clarifice unele aspecte teoretice și practice ridicate de către tov. conf. I. Drimuș în articolul „Compoziția chimică și perspectivele industriale ale acizilor naftenici", publicat în nr. 4/1955 al Revistei de Chimie, a putut provoca tonul polemic din articolul tov. I. Drimuș din Revista de Chimie nr. 12/1955.

Pentru a nu răpi din spațiul util al revistei și în același timp pentru ca pagina „Discuții" din Revista de Chimie să-și păstreze sensul exact pentru care bine a fost creată, vom răspunde numai la cîteva puncte pe care le considerăm strict necesare pentru lămurirea problemei, cu care din partea noastră considerăm discuția definitiv închisă.

Vom răspunde pe rînd celor două articole, începînd cu articolul tov. conf. I. Drimuș :

I. Tov. conf. I. Drimuș contestă paternitatea acizilor naftenici discutați, întrucît mostrele nu ne au fost remise de către cercetători. Spre lămurire, menționăm că atît mostrele de acizi naftenici, cît și cele de săpun fabricate din aceștia ne-au fost puse la dispoziție în „mod oficial" de către conducerea Direcției Generale a Industriei Chimice Organice din M. I. Ch., care este forul tutelar al Stației Chimice Experimentale nr. 3 unde s-au efectuat experiențele.

II. Tov. conf. I. Drimuș susține că nu a citat metoda noastră (respectiv a noastră în colaborare cu ing. M. Ghips și ing. Vidrașcu) de eliminarea nesaponificabilelor, nefiind nici „metodă" și nici „originală", deoarece „extragerea nesaponificabilelor din soluțiile de săpun cu eter de petrol în prezență de electroliți este cunoscută încă din secolul trecut și se face la lucrările practice în anul III la facultate, iar ruperea emulsiilor prin încălzire (la nevoie sub presiune) se practică de mai multe decenii în industria de petrol".

Nu contestăm că nesaponificabilele din soluțiile de săpun se extrag cu eter de petrol și nici că emulsiile se sparg „prin încălzire (la nevoie sub presiune)", însă contestăm că leșiile naftenice pot fi eliberate de nesaponificabile aplicînd simplist aceste principii. Dealtfel și tov. conf. I. Drimuș cunoaște perfect problema deoarece numai cu 3 ani în urmă în cursul destinat acelorași studenți [1] afirmă :

„Acizii naftenici bruți, în special cei cu greutate moleculară mare, rețin o bună parte din produsul petrolifer din care au fost extrași. Acest conținut de produs petrolifer le coboară indicile de aciditate și de multe ori le face improprii anumitor întrebuințări. Cercetătorii au aplicat multe metode pentru îndepărtarea nesaponificabilelor, dintre acestea numai două au dat rezultate satisfăcătoare și pot fi aplicate industrial..." (este vorba de procedeul Rîbac și procedeul nostru).

Mai jos, analizînd procedeul savantului sovietic Rîbac, de mai multe ori Laureat al Premiului Stalin, care extrage nesaponificabilele cu un amestec de 50% anilină, 30% benzen și 20% benzină, constată :

„O simplă extracție cu benzină a soluțiilor apoase ale săpunurilor de sodiu ale acizilor naftenici nu îndepărtează decît nesaponificabilul care se găsește în stare emulsionată, în timp ce amestecul Rîbac îndepărtează și nesaponicabilul coloidal".

Nu dorim să facem un istoric al problemei și nici să arătăm că originalitatea metodei colectivului nostru a fost recunoscută de două institute de cercetări interesate și că s-a aplicat procedeul în producție în industria de petrol, ci menționăm numai că în același curs al tov. conf. I. Drimuș, la aceiași pagină, se descrie în întregime metoda noastră ca o a doua metodă

de separarea industrială a nesaponificabilelor.

III. Tov. conf. I. Drimuş susţine că o soluţie de naftenat de sodiu în cazul acizilor naftenici inferiori şi medii are un $pH = 8$. Contestăm afirmaţia şi informăm că o astfel de soluţie are un $pH = 9{,}5—10$, ceea ce se poate demonstra fie experimental, fie matematic.

O reducere de pH se poate realiza prin adaos de acid mineral, însă aceasta este cu totul altceva şi conduce la o micşoarare simţitoare a randamentului în acizi naftenici.

* * *

In ceea ce priveşte răspunsul tov. prof. dr. I. V. Robu, am fost şi sîntem cu totul de acord cu faptul că procesul de vaporizare în echilibru „trebuie privit ca o reacţie în sistem eterogen şi nu în sistem omogen", în schimb rămînem la părea noastră că pentru o anumită concentraţie, temperatură şi presiune, limita maximă de eliminare a acidului în sistem eterogen nu poate fi mai mare decît cea în sistem omogen în aceleaşi condiţiuni.

Totodată tov. prof. dr. I. V. Robu, cu totala corectitudine care îl caracterizează recunoaşte textual [2]: „Este bineînţeles posibil ca unii mercaptani uşori să aibe caracter acid mai puternic decît fenolii grei, iar fenolii uşori să fie acizi mai puternici decît naftenicii grei", fapt ce-l conduce la acidularea leşiilor naftenice cu acid sulfuric, şi prin aceasta la o scădere apreciabilă a pH--ului. In acest caz, sîntem de acord că este posibilă eliminarea unei anumite părţi din fenoli, însă scade randamentul în acizi naftenici.

Bibliografie:

[1] *Drimuş I. conf.*: Materii grase şi derivate, 1952, vol. II. pag. 175—176.
[2] *Robu I. V. prof. dr.*: Revista de Chimie, nr. 12/1955, pag. 678.

★

ПО ВОПРОСУ ПРОМЫШЛЕННОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

Резюме

Статья является ответом на статьи лектора И. Дримуша и проф. д-ра І. В. Робу, опубликованные в № 12/1955 журнала.

★

BEITRAEGE ZUR INDUSTRIELLEN VEREDLUNG DER NAPHTENSÄUREN

Der Artikel bildet die Antwort des Verfassers zu den Artikeln des Conf. I. Drimuş und Prof. I. V. Robu die in unserer Zeitschrift nr. 12/955 erschienen sind und daselbe Thema beteffen.

DOCUMENTARE

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerile indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

CHIMIA INDUSTRIALĂ A MOLIBDENULUI

Molibdenul este unul dintre elementele cele mai mult utilizate pentru reacții catalitice. Șapte tipuri distincte de reacții pot fi actualmente catalizate cu ajutorul compușilor molibdenici și anume: 1) oxidarea, 2) hidrogenarea, 3) dehidrogenarea, 4) izomerizarea, 5) ciclizarea, 6) clorurarea, 7) condensarea.

Înafară de aceste reacții s-au putut obține rezultate promițătoare și la deshidratare, polimerizare și alchilare.

Oxidul de molibden este utilizat drept catalizator de oxidare al alcoolilor, în vederea obținerii aldehidelor și a cetonelor. Este foarte mult utilizat la fabricarea formaldehidei din metanol. Prin combinarea oxidului de molibden cu oxid de vanadiu se pot mări randamentele la oxidarea benzenului și naftalinei în anhidrida maleică, respectiv în anhidrida ftalică. Din furfurol se poate obține, de asemenea, anhidrida maleică, cu ajutorul acestui catalizator.

Hidrogenările pot fi executate cu catalizatori molibdenici și în special cu cei care conțin sulf. Reacțiile de hidrogenare, catalizate de compușii molibdenici pot fi împărțite în următoarele categorii principale:

1. Scindarea legăturii de carbon-sulf, sau de carbon-azot.
2. Scindarea unei legături carbon-carbon.
3. Hidrogenarea parțială sau scindarea completă a unei legături carbon-oxigen.
4. Hidrogenarea compușilor nesaturați.
5. Hidrogenarea compușilor nitro în compuși aminici.

O altă folosire importantă a catalizatorilor molibdenici este la desulfurarea produselor petrolifere, obținîndu-se produse cu numai 0,01% sulf.

Compușii molibdenici se folosesc mai rar la clorurări. Rezultate bune au fost obținute la clorurarea benzenului în fază lichidă, cu ajutorul clorurii de molibden și la clorurarea anhidridei ftalice, pentru obținerea anhidridei ftalice tetraclorurată, cu ajutorul molibdenului metalic.

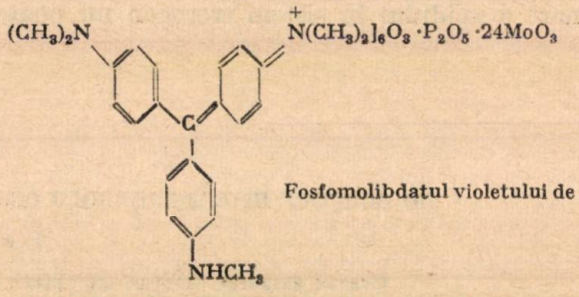
Molibdații de zinc, de cobalt, de nichel pot fi folosiți avantajos la dehidrogenări și condensări. Astfel de reacții sînt de exemplu sinteza nitrililor din amide, sau din săruri de amoniu, prepararea compușilor heterociclici, care conțin azot, scindarea tetrahidrofuranului, formarea esterilor ciclici, etc. Molibdatul de amoniu sau de sodiu servește drept catalizator de condensare la formarea coloranților ftalocianici din anhidrida ftalică, uree și săruri de cupru, în fază lichidă.

Molibdatul de nichel catalizează polimerizarea izobutilenei, propilenei, 1-octenului, metacrilatului de metil și a stirenului.

Eficacitatea catalizatorilor de molibden depinde foarte mult de compusul molibdenic folosit, de suportul și de promotorul adăugat. Drept promotori dau rezultate bune compușii de vanadiu, de fier, de cobalt și de nichel. Catalizatorii micști ai molibdenului cu alte elemente sînt de multe ori mai eficace decît cei care conțin exclusiv compuși molibdenici. Drept materie primă pentru fabricarea catalizatorilor molibdenici se întrebuințează în general molibdatul de amoniu.

O altă utilizare importantă a molibdenului o constituie fabricarea pigmenților. Cel mai important pigment anorganic, pe bază de molibden, este portocaliul de molibden, care din punct de vedere chimic este un amestec din cromat de plumb, molibdat de plumb și sulfat de plumb.

La fabricarea pigmenților organici se întrebuințează heteropoliacizii complecși ai molibdenului și anume acizii fosfomolibdic și fosfowolfram molibdic. Acești agenți servesc ca agenți de precipitare pentru coloranți bazici organici și precipitatele rezultate sînt folosite ca pigmenți, avînd proprietăți foarte avantajoase. Acești pigmenți organici sînt utilizați mai ales în fabricarea cernelurilor de tipar, la vopsirea hîrtiei, etc. Din punct de vedere chimic, pigmenții organici de acest fel sînt sărurile heteropoliacizilor molibdenului de următorul tip:



Fosfomolibdatul violetului de meti

Molibdenul este mult întrebuințat la obținerea peliculelor de protecție sau decorative pe metale. Pelicula protectoare este cunoscută sub denumirea de negru de molibden și se aplică mai ales pe cale electrolitică. Această peliculă are o aderență bună pe suprafețe metalice, are proprietăți electroizolante și se întrebuințează mai ales pentru protecția zincului și a aliajelor pe bază de zinc. Pelicula formează un grund excelent pentru vopsele, lacuri sau emailuri. Pentru depunerea electrolitică a negrului de molibden se întrebuințează soluții de molibdat de sodiu acidulate, iar obiectul de acoperit trebuie să formeze catodul. Se crede că negrul de molibden este din punct de vedere chimic un sesevioxid hidratat al molibdenului.

Molibdenul este mult întrebuințat și ca accelerator la depunerea electrolitică a altor metale. Printr-un adaos de molibden la sărurile respective se pot obține pelicule mai omogene și mai strălucitoare. Aliajele de molibden sînt importante în special pentru industria chimică, din cauza rezistenței lor contra coroziunii. Aliajele cele mai de seamă sînt cele austenitice de crom-nichel, cu un conținut de 2—4% molibden, cu un conținut de molibden și cupru și aliaje fero-silicice cu un adaos de molibden.

Se fabrică, de asemenea, și aliaje de nichel cu un adaos de molibden. Aliajele fero-silicice și de nichel cu adaosuri de molibden au o rezistență foarte mare față de acidul clorhidric de orice concentrație. Primele rezistă la temperaturi pînă la fierbere, iar celelalte pot fi folosite și la acid clorhidric fierbinte.

Molibdenul metalic va putea fi utilizat în industria chimică într-un viitor apropiat ca metal rezistent la acid fluorhidric și clorhidric fierbinte, la sticlă topită și la metale alcaline topite. El rezistă, de asemenea, la mercur metalic, deoarece nu formează nici un amalgam. Incercările în domeniul folosirii molibdenului metalic sînt în curs, din cauza avantajelor posibilie arătate mai sus.

03—1—012

FOSFAŢI GRANULAŢI Prin topirea minereurilor fosfatice cu sulfat de calciu se poate obţine direct un produs de fosfaţi granulaţi. Această metodă reprezintă o noutate în domeniul fabricării îngrăşămintelor. Nu se întrebuinţează nici un fel de acid şi produsul obţinut este de calitate superioară, nefiind nici higroscopic, nici acid.

Minereul fosfatic, cu un conţinut de 32,5% P_2O_5 a fost topit cu gips în diverse proporţii, folosind pentru această operaţie o cameră de reacţie încălzită cu gaze. Un amestec tipic constă din 30% fosfat, 60% sulfat de calciu şi 10% glaserit, cu un conţinut minim de 11% P_2O_5 total. Produsul granulat obţinut din acest amestec conţine 10,5% P_2O_5 asimilabil. Acest procedeu este important pentru economisirea sulfului, respectiv a acidului sulfuric.

03—1—013

UNELE DETALII ASUPRA FABRICĂRII URANIULUI METALIC Materia primă este $UO_4 . 2H_2O$, obţinut prin reacţia nitratului de uraniu cu perhidrol. $UO_4.H_2O$ se încălzeşte într-o aparatură de cuarţ timp de 4 ore la 250°C. Se formează UO_3 care se reduce apoi cu ajutorul hidrogenului la 600°C, timp de 4 ore, în UO_2. Bioxidul de uraniu se fluorează cu ajutorul bifluorurii de amoniu, conform reacţiei:

$$2\ UO_2 + 5\ NH_4.HF_2 \rightleftarrows 2NH_4UF_5 + 3NH_3 + 4H_2O$$

Reacţia este exotermă şi are loc timp de 8 ore la 150°C. Fluorura dublă de uraniu—amoniu se transformă în tetra-fluorură de uraniu prin încălzire în vid. În acest scop, se încălzeşte întîi timp de 8 ore la 350°C, eliminînd prin pompare restul de amoniac. Încălzind mai departe la 500°C se scindează apoi fluorura de amoniu, care după condensare şi transformare în bifluorură de amoniu, se recirculează.

Reducerea tetrafluorurii de uraniu cu calciu metalic are loc conform reacţiei:

$$UF_4 + 3Ca \rightleftarrows U + 2CaF_2 + 104\ kcal.$$

Această reacţie este atît de exotermă încît uraniul format se obţine în stare topită. Uraniul topit se captează într-un creuzet de CaF_2. Randamentul este de 98,5%. Uraniul obţinut se retopeşte apoi în vid la 1400°C în vederea omogenizării.

Aparatura lucrează discontinuu cu şarje de 20 kg. Drept material de construcţie se folosesc mai ales vase de aluminiu căptuşite cu CaF_2.

03—1—014

BAUXITA ŞI ROLUL EI ÎN VIITOR Se menţionează posibilităţile utilizării mai complete a bauxitelor. Nămolul roşu, deşeu de la prelucrarea după metoda alcalină uscată, poate fi utilizat drept masă de purificare pentru gaze, pe cînd nămolul roşu rezultat ca deşeu de la prelucrarea după metoda alcalină umedă, poate fi utilizat în industria metalurgică şi la fabricarea lacurilor şi vopselelor.

Din bauxită se pot extrage şi alte substanţe înafară de Al_2O_3. Bauxitele europene conţin 0,05% V (calculat în V_2O_5). Vanadiul este extras din soluţiile alcaline sub formă de fluorovanadat de sodiu, din care se obţine apoi acidul vanadic. În afară de aceasta, vanadiul poate fi extras din nămolurile roşii. În Franţa, 1/3 din compuşii ferovanadici se obţin prin această metodă.

Titanul se găseşte în bauxită sub formă de cristale foarte mărunte de rutil şi anatază. Bauxitele europene conţin 2,5—3% asemenea componenţi, cele indiene — de trei ori mai mult. La prelucrare cu leşii, titanul trece în nămolul roşu, sub formă de TiO_2; conţinutul lui în nămol atinge 5—8%, de aceea asemenea nămoluri pot fi considerate ca minereuri de titan.

Aluminiul industrial conţine pînă la 0,02% Ca. Acest metal se extrage prin îmbogăţirea consecutivă a soluţiilor în fabricarea Al_2O_3, prin leşiere alcalină umedă.

Zirconiul se găseşte în bauxită sub formă de silicat sau oxid de zirconiu, dar pînă în prezent nu se practică extragerea lui din bauxită şi din nămoluri.

Prin concentrarea minereului, se poate mări conţinutul de Nb de 4—5 ori şi aduce pînă la 0,05%. Acest fapt face posibilă separarea lui de titan, pe care-l însoţeşte de obicei.

Anumite bauxite, ca de exemplu cele senegaleze şi braziliene, care conţin mult fosfor (pînă la 20—25% P_2O_5) se utilizează drept îngrăşăminte.

03—1—015

PROCEDEU PENTRU PURIFICAREA SULFULUI PRIN FILTRARE S-a propus un procedeu continuu de filtrare a sulfului, care se caracterizează printr-o productivitate foarte mare, care necesită investiţii reduse şi cu ajutorul căruia se obţine sulf de compoziţie omogenă şi de calitate superioară.

Tamburul unui filtru de vid rotativ este cufundat într-o troncă cu sulf topit. Drept material filtrant se utilizează masă ceramică, site metalice sau un strat dublu de sită umplut cu material filtrant şi un strat de sulf întărit, a cărui grosime este reglată cu un cuţit. Pentru accelerarea întăririi stratului pe suprafaţa tamburului se poate utiliza suflarea cu aer rece. Sulful pur cu un conţinut de ~0,1% impurităţi este golit din partea interioară a tamburului prin sifonare. Stratul conţinînd 50% sulf, reţinut de cuţit pe suprafaţa tamburului, este centrifugat la cald unde se separă încă sulf şi conţinutul de sulf în reziduu este micşorat pînă la 5—10%.

03—1—016

O NOUĂ INSTALAŢIE PENTRU FABRICAREA PENTOXIDULUI DE FOSFOR Fosforul se arde în aer perfect uscat, la 1650°C. Aerul se usucă cu ajutorul aluminiului activat, pînă la un conţinut de 1,8 g H_2O/m^3 aer. Fosforul se introduce în camera de reacţie în stare topită, în proporţie de 3,78 l/min la 40,5 m^3/min. Pentoxidul de fosfor format intră într-un condensator atmosferic (Ø5 m, înălţime 12,2 m) se răceşte şi se condensează în formă de cristale albe. Cristalele se adună cu ajutorul unei raclete, cad într-un şnec de transport şi se ambalează în butoaie de oţel etanşe. Gazele reziduale ale condensatorului, avînd o temperatură de 120°C se spală cu ajutorul acidului fosforic diluat, pentru a putea absorbi cantităţile mici de anhidridă fosforică. O parte a acidului fosforic este incontinuu scoasă din aparat şi înlocuită cu apă proaspătă. Avînd în vedere că întreaga instalaţie, cu excepţia spălătorului pentru gaze reziduale, lucrează în mediu neapos, s-a putut întrebuinţa drept material de construcţie, oţel obişnuit. Partea cea mai esenţială a instalaţiei este reglarea automată a amestecării în proporţia dorită a aerului cu fosfor.

03—1—017

SPĂLAREA BIOXIDULUI DE SULF DIN GAZELE DE ARDERE ŞI OBŢINEREA SULFATULUI DE AMONIU Gazele se spală cu o suspensie de hidroxid de magneziu. Se formează sulfat de magneziu şi sulfit de magneziu. Prin introducerea aerului sau oxigenului în suspensie, sulfitul de magneziu se transformă în sulfat. Apoi se decantează şi în soluţia limpede de sulfat de magneziu se introduce amoniac gazos. Se formează sulfat de amoniu şi hidroxid de magneziu, sub formă de precipitat. Precipitatul de hidroxid de magneziu se recirculă în soluţie de spălare, iar soluţia de sulfat de amoniu se concentrează în evaporatoare. Se obţine sulfatul de amoniu cristalizat. Leşia mumă se recirculă.

03—1—018

IZVOARE LUMINOASE CU TRITIU Vasele de sticlă, a căror pereţi sînt acoperiţi în interior cu ortosilicat de zinc, sau cu sulfură de zinc şi sînt umplute cu tritiu, pot servi ca izvoare luminoase standard. Ortosilicatul de zinc emite lumină verde, cu un maximum de 2550 Å, iar sulfura de zinc o lumină albastră, sau albastră-violetă cu un maximum de 4550...4350 Å. Intensitatea luminii emise scade anual cu circa 10%.

03—1—019

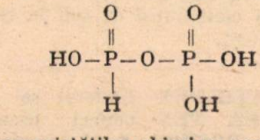
PURIFICAREA HIDROGENULUI SI AMESTECULUI DE AZOT-HIDROGEN DE OXID DE CARBON PRIN METODA OXIDĂRII SELECTIVE

La Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Industria Azotului, din Uniunea Sovietică s-a cercetat în mod experimental procesul purificării amestecului de N_2 şi H_2 de CO (conţinutul iniţial de CO fiind de 0,5 — 1 %), prin metoda oxidării selective cu oxigen molecular în condiţii dinamice. S-a preparat un catalizator mixt stabil, care la 125° (şi la o viteză volumetrică de 1 200 (volumul gazului care intră la un catalizator pe oră), timp de peste 90 ore, a asigurat oxidarea a peste 97 % CO. La o temperatură de 126°... 150°C. oxigenul care este, de asemenea, dăunător catalizatorului pentru sinteza amoniacului, este îndepărtat din amestec în întregime. S-a stabilit că pentru eficacitatea oxidării CO este suficient un exces de oxigen de 30 % faţă de cantitatea stoechiometric necesară.

03—1—020

ACIZII FOSFORULUI CU DOI ATOMI DE FOSFOR ÎN MOLECULĂ

În afară de cei patru acizi din această grupă, există şi al cincilea acid, care poate fi considerat ca o anhidridă mixtă a acizilor fosforos şi ortofosforic, avînd următoarea constituţie chimică:



În privinţa proprietăţilor chimice acest acid seamănă cu acidul pirofosforos bibazic, precum şi cu acidul pirofosforic tetrabazic. Dintre sărurile acestui acid s-a izolat sarea de sodiu $Na_3HP_2O_6$ sub forma octahidratului şi a tetrahidratului. Noul acid se formează prin reacţia acidului pirofosforos cu acidul ortofosforic în mediu neutru sau slab alcalin. În soluţii concentrate reacţia este cantitativă.

03—1—021

UN DISPOZITIV PENTRU ÎNREGISTRAREA HIDROGENULUI SULFURAT IN AER.

Aerul analizat avînd o viteză constantă, este suflat pe deasupra suprafeţei unui film, care conţine o cantitate de acetat de plumb. Filmul se înnegreşte proporţional cu conţinutul de hidrogen sulfurat al aerului. Intensitatea coloraţiei negre se măsoară cu ajutorul unei celule foto-electrice, care înregistrează automat conţinutul de hidrogen sulfurat.

Acest aparat poate semnala, respectiv înregistra, cantităţi între 0—100 părţi/milion H_2S în aer.

Exactitatea înregistrării este de circa 5 %. Prin întrebuinţarea unui releu, aparatul poate fi combinat cu un dispozitiv de alarmă, care intră în funcţie în momentul cînd conţinutul în H_2S al aerului depăşeşte o anumită limită.

03—1—022

UN NOU ELECTROLIT SOLID

Transformarea directă a energiei chimice a cărbunelui şi a gazelor combustibile în energie electrică se realizează în elemente pentru combustibil, cu utilizarea unui electrolit solid. Drept electrolit solid se utilizează tuburi ceramice poroase, de exemplu din MgO, impregnate cu o soluţie alcalină sau cu un carbonat alcalino-pămîntos, fără suport. Elementul pentru combustibil s-a utilizat la 600...850°C.

03—1—023

ROLUL ALUMINIULUI DREPT COMBUSTIBIL SPECIAL

Se examinează domeniile de utilizare a aluminiului drept combustibil pentru rachete şi avioane cu reacţie, cu ajutorul unor arzătoare speciale (sub formă de praf, deseori cu adaos de fier) pentru tăierea oţelului inoxidabil şi a cîtorva metale neferoase. Se mai pot tăia cu ajutorul aluminiului betonul, materialele refractare şi sgurile.

Adaosul unei mici cantităţi de aluminiu la cărbuni de calitate inferioară evită fuziunea cenuşii acestora într-un clincher greu de îndepărtat de pe grătarele focarelor.

Căldura de reacţie a aluminiului cu soluţiile alcaline este folosită pentru încălzirea fără flacără a alimentelor. Adăugarea aluminiului la cîţiva explozivi măreşte brizanţa acestora.

03—1—024

TEORIA ŞI PRACTICA CAUSTIFICĂRII SODEI

Se trece în revistă situaţia mondială a fabricării sodei caustice şi în special situaţia din R. Cehoslovacă.

Este examinată termodinamica şi cinetica procesului de caustificare a sodei, sînt deduse formulele pentru determinarea randamentului (adică raportul între contracţia ionilor OH şi a tuturor ionilor alcalini aflaţi în soluţie) şi a activităţii ionilor din soluţie. Este prezentată diagrama de solubilitate pentru sistemul $Na_2CO_3+Ca(OH)_2+H_2O$, construită pentru prima dată pentru temperatura de 100°C după metoda Fedoteev. Această diagramă dă posibilitatea de a clarifica influenţa diferiţilor factori (concentraţie iniţială, temperatură, preponderenţa unui anumit ion) asupra mersului şi rezultatului procesului. În special din punctul de vedere al pierderii ionului CO_3 cu pirsonită, $Na_2CO_3.CaCO_3.2H_2O$, care se depune sub formă de precipitat. Se propune o metodă de determinare a CaO activ în varul ars şi stins şi în laptele de var. O cantitate precis cîntărită de var este fiartă timp de o oră cu o soluţie de 2—3 *n* Na_2CO_3 şi NaOH format este titrat.

03—1—025

NOILE PROGRESE IN CHIMIA HIDRAZINEI

Hidrazina poate fi privită ca un analog al apei oxigenate derivată însă din amoniac:

$H-OH$,	$HO-OH$ şi	$H-NH_2$;	H_2N-NH_2
apă	apă oxigenată	amoniac	hidrazină

Hidrazina anhidridă seamănă cu apa în multe privinţe şi funcţionează din cauza constantei dielectrice relativ ridicată, ca un bun solvent ionizant, similar cu apă, pentru multe săruri anorganice anhidre. Această proprietate dizolvantă nu poate fi însă valorificată în mod practic din cauza instabilităţii termice a hidrazinei.

La prepararea hidrazinei se folosesc actualmente două procedee industriale şi anume, procedeul Raschig şi metoda cu uree. Procedeul Raschig are loc conform reacţiei:

$$NaOCl+NH_3 \xrightarrow{H_2O} NH_2Cl+NaOH \qquad (1)$$

$$NH_2Cl+NH_3+NaOH \longrightarrow N_2H_4+NaCl+H_2O \qquad (2)$$

Cu toate că reacţia se pare a fi foarte simplă pe hîrtie, randamentul obţinut este foarte slab. Motivul este că clorura formată conform ecuaţiei (1) reacţionează cu hidrazina obţinută după ecuaţia (2). Se obţine azot şi clorură de amoniu, conform reacţiei:

$$NH_2Cl+N_2H_4 \longrightarrow 2\ NH_4Cl+N_2 \qquad (3)$$

Această reacţie este accelerată catalitic prin urme de ioni ale metalelor grele şi în special de ioni de cupru. Prin adăugarea substanţelor care formează compuşi complecşi cu cupru, se poate mări randamentul. Procedeul original foloseşte ca adaos clei.

Un progres important a fost realizat recent, prin întrebuinţarea hipocloritului de butil terţiar în locul hipocloriţilor anorganici. Lucrînd la o proporţie molară de 1 : 300 hipoclorit de butil : amoniac, în prezenţa cleiului, s-a putut obţine un randament pînă la 70 % în hidrazină. Masa de reacţii a fost ţinută la un pH puternic alcalin, printr-un adaos de hidroxid de sodiu.

Randamente mai bune, pînă la 80 % au fost obţinute prin folosirea cloraminei, obţinute într-un reactor separat. Prin reacţia cloraminei cu amoniac lichid, sau cu soluţii apoase sau alcoolice de amoniac, s-a obţinut hidrazină.

Metoda cu uree este bazată pe următoarea reacție chimică :

$$H_2N.CO.NH_2 + NaOCl + 2NaOH \longrightarrow N_2H_4 + H_2O + NaCl + Na_2CO_3$$

Și aici este necesară adăugarea unui inhibitor, ca de exemplu clei. Produsul intermediar de reacție cel mai important este *N*-cloruree. Randament mare se poate obține numai în cazul cînd se lucrează la un raport molar de 2 : 1 între hidroxid de sodiu și uree.

La amîndouă procedeele, temperatura reacției este un factor foarte important. Randamentele cele mai bune se obțin dacă componenții se amestecă la rece și apoi se încălzesc la 100°C.

La fabricarea hidrazinei rezultă la ambele procedee, soluții diluate cu un conținut de sub 5% hidrazină.

La deshidratarea hidrazinei se pot distinge două faze separate și anume: concentrarea soluției apoase și obținerea hidrazinei anhidre. Pentru concentrarea soluției de hidrazină se pot folosi atît metode fizice, cît și metode chimice. Cea mai bună metodă este și astăzi concentrarea soluției în evaporatoare multiple pînă la concentrație de circa 85% hidrat de hidrazină, cu toate că prezența cleiului folosit ca inhibator face mari dificultăți din cauza spumării intense. Încercările de separare a hidrazinei de apă prin alte metode fizice, ca de exemplu prin frig sau prin extracție, nu au dat rezultate satisfăcătoare.

Singura metodă chimică de deshidratare, folosită în industrie este precipitarea hidrazinei, sub formă de sulfat. Aceasta este posibilă, deoarece sulfatul este sarea cea mai greu solubilă a hidrazinei în apă (1,7 g în 100 g apă la 0°C). Prin adăugarea de acid sulfuric se poate precipita astfel circa 90% din hidrazina prezentă în soluție. O altă posibilitate de separare a hidrazinei ar fi precipitarea cu ajutorul aldehidelor aromatice (benzaldehidă, aldehidă salicilică), deoarece acestea formează compuși foarte greu solubili cu hidrazina care se scindează sub acțiunea acizilor minerali tari în hidrazină și aldehida respectivă.

Hidrazina pură, anhidră nu poate fi obținută prin evaporare deoarece ea formează cu apa un amestec azeotrop cu un punct de fierbere de 120,5° la presiune de 177 mm col. Hg. Acest amestec conține 58,5% mol hidrazină. Prin încălzirea sub reflux a acestui amestec azeotrop cu hidroxid de sodiu, un timp mai îndelungat, se pot obține soluții cu un conținut de 90—95% hidrazină. Prin deshidratarea acestei soluții cu hidroxid sau oxid de bariu se poate obține hidrazina anhidră. Din cauza pierderilor mari, acest procedeu nu poate servi decît ca o metodă de preparare de laborator. Metodele de deshidratare propuse cu ajutorul amidei de sodiu sau a metalelor alcaline sînt prea riscante din cauza pericolului de explozie.

Hidrazina anhidră poate fi obținută relativ ușor din săruri de hidrazină. Sulfatul de hidrazină poate fi descompus cu ajutorul amoniacului lichid :

$$N_2H_4.H_2SO_4 + 2\,NH_3 \longrightarrow N_2H_4 + (NH_4)_2SO_4$$

Avînd în vedere că sulfatul de amoniu este insolubil în amoniac lichid, pe cînd hidrazina se dizolvă complet, hidrazina anhidră se obține după separarea fazelor, prin evaporarea amoniacului lichid. În loc de amoniac se pot întrebuința și amine organice.

Cercetările recente au arătat că sinteza Raschig poate fi extinsă și la prepararea derivaților organici ai hidrazinei prin condensarea cloraminei cu monoalchilamine. Randamentele variază între 50 și 70%.

În urma scăderii radicale a prețului la hidrazină și a reactivității ei chimice s-au găsit în ultimul timp multe întrebuințări industriale pentru hidrazină, pe lîngă întrebuințarea veche și cunoscută drept combustibil pentru rachete și avioane cu reacție.

Eliminarea completă a oxigenului din apa de alimentare a cazanelor, a fost rezolvată în mod ideal prin adăugarea hidrazinei. Ca produs de reacție se formează numai apă și azot. Astfel apa nu rămîne impurificată după acest tratament, spre deosebire de tratamentul cu sulfit de sodiu.

Prin adăugarea de hidrazină se pot elimina ultimele urme de clor din acidul clorhidric concentrat. Se formează acid clorhidric și azot, deci acidul clorhidric nu este impurificat prin acest tratament.

Cu ajutorul hidrazinei se pot obține pelicule compacte, neporoase de metale, pe mase plastice. În acest scop, obiectul confecționat din masă plastică se scufundă într-o baie de săruri de cupru, nichel sau argint, la care se adaugă apoi o sare de hidrazină. Prin reducere se formează o oglindă metalică.

Pentru fabricarea cauciucului microporos s-a propus recent folosirea unor hidrazide organice, ca de exemplu, a fenil-sulfonil-hidrazidei și a *p,p*-oxidifenil sulfohidrazidei.

Hidrazidele organice au un rol foarte important în combaterea tuberculozei. Produsul cel mai important este hidrazida acidului izonicotinic (Rimifon). Hidrazida acidului maleic este un hormon regulator de creștere la plante.

Unele azine aromatice, au fost obținute prin condensarea unei molecule de hidrazină cu două molecule de aldehidă aromatică :

$$R.CHO + H_2N-NH_2 + OHC.R \longrightarrow R-CH=N-N=HC-R$$

Acestea au proprietatea de a absorbi razele ultraviolete. Din acest motiv ele au fost propuse ca adaosuri la alifii protectoare contra razelor solare în industria cosmetică.

03—1—026

DESPRE SULF ȘI COMBINAȚIILE DE SULF

Dintre modificațiile cristaline ale sulfului elementar, trei sînt cunoscute cu siguranță, și anume : S_α rombică, S_β monoclină și S_γ de asemenea, monoclină. S_α și S_β sînt formele stabile. S_γ se formează la răcirea bruscă a soluțiilor saturate la cald ale sulfului în benzen sau în alcool, cum și la descompunerea lentă a soluțiilor de sulfură de amoniu în prezența aerului. Elementul structural al acestor modificații este nucleul S_8. Înafara acestor trei modificații cristaline bine definite, în literatură sînt descrise încă o serie de modificații cristaline instabile din punct de vedere termodinamic, la toate temperaturile. Datele din literatură, sînt însă uneori contradictorii și modificațiile sînt insuficient cercetate. Cele mai importante din aceste modificații sînt : S_ρ romboedric, S_ω hexagonal, S_θ tetragonal, S_δ monoclin, S_η monoclin, S_ξ monoclin și S triclin. Existența modificației S_ρ este suficient dovedită. Aceasta se formează la descompunerea acidă a tiosulfatului și poate fi izolată prin extracție cu toluen sau cloroform. Modificația S_ω a fost obținută prin hidroliză din S_2Cl_2 și este și denumită sulf alb. Formează cristale hexagonale și corpul elementar conține 18 atomi de sulf.

Înafară de aceste modificații cristaline există o serie întreagă de modificații amorfe dintre care cele mai importante sînt : S format din nuclee de S_8, S_π molecule de S_4-S_6, S_μ catene de sulf avînd lungimi diferite, S plastic, probabil un amestec din S_λ și S_μ, care formează fibre la alungire, S de culoare purpurie din molecule de S_2 și S verde compus din catene de S_8. La răcirea bruscă a topiturilor sulful solid obținut este parțial solubil în disulfură de carbon. Partea solubilă este S_λ, iar cea insolubilă S_μ. Această modificație a devenit mai importantă recent, din punct de vedere tehnic, deoarece cercetările au arătat că S_μ este foarte adecvat la vulcanizarea cauciucului, deoarece el nu are tendința de a forma cristale de sulf pe suprafață, care cauzează deseori ruperea obiectului vulcanizat. S-a constatat, de asemenea, că S_μ este mai eficace drept insecticid sau fungicid decît celelalte modificații.

Dintre compușii sulfului, cei care conțin atomi de sulf legați între ei sub formă de catenă, sînt mai apropiați sulfului elementar din punct de vedere a proprietăților chimice. Tipurile cele mai importante de compuși care conțin catene de sulf sînt următoarele :

I	H_2S_n	sulfani
II	$M^I_e\ S_n$	alcali sulfani
III	X_2S_n	sulfan halogenați
IV	R_2S_n	sulfan alchilați sau arilați
V	$(HSO_3)_2S_n$	acizi politionici

în care : $n = 1,2,3\ldots$etc.

Acestea sînt serii omoloage de hidrogeni sulfuraţi, de sulfuri ale metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, compuşi organosulfurici şi acizi politionici. Avînd în vedere că toţi compuşii au o structură catenară, unde atomii de sulf sînt legaţi între ei cu valenţe principale, cei din grupele II—V pot fi consideraţi ca derivaţii hidrogenilor sulfuraţi de la grupa I.

Metodele preparative principale care servesc la prepararea sulfanilor sînt următoarele:

a) $Na_2S_x \xrightarrow{HCl} H_2S_x$(un amestec din H_2S_4, H_2S_5 şi H_2S_6 → în soluţie apoasă

$\xrightarrow{\text{distilare sau cracare}} H_2S_n (n = 2,3,4,5,6)$

b) $M^I_{e2}S_n$

$(M_e = Na,K,NH_4) \xrightarrow[\text{în absenţa completă a apei}]{HCOOH} H_2S_n\ (n = 2,3,4,5)$

c) reducerea catodică a soluţiilor de SO_2 acidulate cu acid sulfuric sau acid clorhidric:

$$XSO_2 + (4X + 2)H^+ + (4X+2)e^- = H_2S_x + 2XH_2O$$
$$(X=7,8,9\ldots12)$$

d) condensarea hidrogenului sulfurat sau a sulfanilor cu halogenuri sau cu halogenuri de sulf:

$$aH_2S_n + bS_mX_2 = (a-b)H_2S_x + 2bHX$$

$$(n=1,2,3)\ (m=0,1,2)\quad \left(X = \frac{na+mb}{(a-b)}\right)$$

Pe lîngă aceste metode se mai pot obţine sulfani prin descompunerea acidă a soluţiilor de tiosulfat, prin reducerea soluţiilor de SO_2 cu hidrogen nascent, sau cu acid fosforos, cum şi prin oxidarea hidrogenului sulfurat cu soluţii de apă oxigenată.

Pe baza încercărilor se poate afirma că există sulfani cu un număr mult mai mare de atomi de sulf decît 6, care însă nu pot fi obţinuţi decît în amestecuri între ei.

Cercetările roentgenografice au dovedit că polisulfurile sînt sărurile adevărate ale sulfanilor, avînd aceeaşi structură catenară a atomilor de sulf legaţi între ei prin valenţe principale. Aceste încercări au fost executate asupra unor cristale de pentasulfură şi hexasulfură de cesiu şi pentasulfură de potasiu. Rezultatele cercetărilor roentgenografice au fost, de asemenea, confirmate prin măsurarea volumului molar şi a refracţiei molare.

Alţi derivaţi ai sulfanilor sînt compuşii halogenaţi ai sulfului. Pînă în prezent s-au găsit două serii omoloage şi anume seria clorsulfanilor $S_m Cl_2$ şi cea a bromsulfanilor S_mBr_2. Aceste halogenuri pot fi obţinute după următoarele metode:

a) $S_2X_2 + H_2 = (n-1)S_x X_2 + 2\ HX$ $\qquad X = \dfrac{2n}{n-1}$

b) $aS_2X_2 + bS_8 = aS_xX_2$ $\qquad X = \dfrac{2a+8b}{a}$

c) $aH_2S_n + bS_mX_2 = (b-a)S_xX_2 + 2\ aHX$ $\qquad X = \dfrac{na+bm}{(b-a)}$

d) $S_xCl_2 + 2HBr = S_xBr_2 + 2HCl$

Prepararea sulfanilor halogenaţi după metoda (a), are loc în aşa numitul „tub cald-rece" care a fost folosit şi pentru prepararea halogenurilor superioare ale siliciului. Un capăt al tubului este încălzit, iar celălalt răcit. În spaţiul între partea încălzită şi partea răcită se formează în fază gazoasă din S_2X_2 şi H_2 sub scindarea acidului halogenhidric, uleiuri cu un conţinut de sulf foarte ridicat, avînd compoziţii medii de pînă la $S_{60}X_2$.

Prin examinarea fizică şi fizico-chimică a acestor compuşi halogenaţi s-a putut dovedi şi aci structura catenară a moleculei.

Derivaţii alchilici, acilici şi arilici cu mai mulţi atomi de sulf sînt bine cunoscuţi în chimia organică. Pe cînd la compuşii mai săraci în sulf, pînă la trisulfuri, se crede că structura lor este liniară, la compuşii superiori părerile sînt împărţite şi mulţi autori cred că în aceşti compuşi există şi catene de sulf ramificate. Pe baza cercetărilor raman-spectroscopice asupra seriilor omoloage ale metil, etil şi fenilsulfurilor, s-a putut dovedi că şi aceşti compuşi au catene de sulf liniare şi în consecinţă că şi aceştia pot fi consideraţi ca derivaţi ai sulfanilor.

În ceea ce priveşte problema acizilor politionici, atît cercetările chimice, cît şi cele fizice, au dovedit că şi aceşti compuşi conţin în molecula lor exclusiv catene liniare de sulf.

Chimia oxizilor inferiori ai sulfului a fost cercetată recent de numeroşi autori. Aceşti compuşi pot fi obţinuţi, fie prin acţiunea descărcărilor electrice opace asupra unui amestec de bioxid de sulf şi sulf la presiunea de cîţiva mm col.Hg, fie prin arderea sulfului într-un curent de oxigen la presiune scăzută şi la temperatura de 250...300°C, fie prin reacţia halogenurilor de tionil la temperaturi mai mari şi la presiune scăzută cu metale capabile de a scinda halogeni. Produsul gazos obţinut a fost considerat ca monoxid de sulf şi apoi ca un amestec de SO şi S_2O_2. Condensatul de culoare portocalie-roşie, obţinut la răcire cu aer lichefiat, constă probabil din polimerizatul $(SO)_x$. La descompunerea produselor de condensare solide şi gazoase se formează oxizi polisulfurici avînd formula chimică S_nO_{n-x}. Produse similare au fost obţinute prin introducerea concomitentă a hidrogenului sulfurat şi a bioxidului de sulf în solvenţi organici inerţi în prezenţa urmelor de apă. Compoziţia lor corespunde formulei S_nO_2, unde $n=8-16$. Pe baza descompunerii termice, cum şi prin reacţia cu mercur metalic, s-a putut dovedi că respectivul condensat de culoare portocalie-roşie constă din S_3O.

03—1—027

Chimie Organică

RĂŞINILE FURANICE Cele mai interesante răşini furanice se obţin prin copolimerizarea alcoolului furfurilic cu metiloluree, derivaţii melaminei, formaldehidă, caseină, acizi graşi nesaturaţi, acizi polibazici, cauciuc nitrilic şi fenoli. Răşinile obţinute prin autocondensarea alcoolului furfurilic sînt negre; produsele de copolimerizare ale alcoolului furfurilic sînt colorate (cele cu fenoli sînt portocalii, cele cu rezorcină sînt verzi). Copolimerii alcoolului furfurilic cu metilolureea posedă o rezistenţă mai mare la apă, stabilitatea dimensiunilor, o mai mică tendinţă de crăpare decît răşinile ureoformaldehidice.

S-a obţinut o serie de noi răşini furanice, din furilacroleină, furilpentadiena, alcool tetrahidrofurfurilic, furilamina, furilcetona, furoaţi, furilcrotonaţi, acrilaţi şi silicaţi a căror utilizare a dat rezultate pozitive.

Perspectivele dezvoltării răşinilor furanice sînt foarte favorabile deoarece metodele de hidrogenare (1—2% catalizatori de cupru-crom la presiuni de 70—100 at şi la o temperatură de 175°C) dau posibilitatea de a obţine acid furfurilic cu randamente de peste 90%. Deoarece la depozitarea alcoolului furfurilic se observă creşterea viscozităţii datorită autocondensării lui, se adaugă o mică cantitate de piperidină sau de *n*-butilamină în calitate de inhibitor. Înainte de condensare alcoolul furfurilic trebuie distilat.

Particularităţile răşinilor furanice constau în posibilitatea utilizării unor compoziţii cuprinzînd aceste răşini şi o mare cantitate de materiale de umplutură. Aceste compoziţii posedă rezistenţă mecanică satisfăcătoare, cum şi capacitatea de a penetra uşor în adîncimea materialelor ce urmează a fi impregnate, ceea ce permite folosirea lor pentru impregnarea lemnului pentru lipirea materialelor fibroase şi pentru brichetarea prafurilor metalice.

03—2—012

OBȚINEREA INDUSTRIALĂ A ACIDULUI ACETIC GLACIAL PRIN OXIDAREA CU AER A BUTANULUI

Se descrie schema unei instalații de oxidare catalitică cu aer a unui *n*-butan de 95% în acid acetic cu o capacitate de producție de circa 800 t acid acetic glacial, pe săptămînă.

O parte de vapori de *n*-butan preîncălzită pînă la 300°, este amestecată cu 34 părți vapori de apă și cinci părți de aer la 400° și 21—28 at și un timp de reacție de o secundă. Amestecul reacționat este răcit brusc în răcitoare cu apă, produsele de reacție sînt captate (absorbite) în apă.

Din 100 kg *n*-butan se obțin 15,2 kg CH_2O, 19,6 kg CH_3CHO, 7 kg acetonă, 19 kg metanol, 1 kg propanol, 0,5 kg butanol 11,4 kg acizi carboxilici. Concentrarea soluțiilor apoase ale produselor de reacție și separarea lor se realizează prin distilare; acidul acetic glacial se obține prin distilare azeotropică .

Utilizarea unor presiuni mai înalte, a unor temperaturi mai joase și a unui timp de contact mai mare, cum și a unui nou catalizator, duce la mărirea randamentului în acid acetic.

Procesul poate fi, de asemenea, dirijat spre obținerea unui randament mai mare de acizi carboxilici superiori, de exemplu, acid propionic și acid valerianic.

03—2—013

CLORURAREA ETILENEI ÎN AMESTECURI DILUATE

Se descrie un procedeu de fabricare a dicloretanului din amestecuri de gaz, formate în special din gaze inerte cu 0,5—5% C_2H_4 (în volume) constînd în reacția amestecului indicat cu Cl_2 la temperatura de 60...100°C, presiunea 1—35 at și la proporții molare de $Cl_2 : C_2H_4$ de ~1,05. Clorul este introdus în diferite porțiuni ale zonei de reacție. Concentrația dicloretanului în zona de reacție este menținută sub punctul de saturare prin condensarea și îndepărtarea dicloretanului în diferite porțiuni ale zonei de reacție, ceea ce se obține prin introducerea acestuia răcit în porțiunea corespunzătoare a zonei de reacție. Prin acest procedeu se obțin randamente foarte bune de dicloretan.

03—2—014

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA ACIDULUI OXALIC DIN ACETILENĂ

Se barbotează C_2H_2 (25 m^3) într-o soluție de HNO_3(1 m^3, densitate 1,30) conținînd 2,5% $Hg(NO_3)_2$, aer sau O_2 (55 m^3) și se separă cristalele de acid oxalic formate (113 kg). Soluția este utilizată pentru a absorbi din nou C_2H_2.

03—2—015

PROCEDEU CONTINUU DE OXIDARE A PARAFINELOR ȘI DE SEPARARE A ACIZILOR GRAȘI CU AJUTORUL SOLVENȚILOR SELECTIVI

Procedeul de sinteză a acizilor grași din oxidarea catalitică a parafinelor cu 16—30 atomi de carbon constă în introducerea continuă a parafinelor topite în reactor, unde ele intră în contact cu catalizatorul și gazul oxidant. În partea opusă a reactorului vertical, sînt evacuate în mod continuu gazele și masa oxidată. Aceasta din urmă este introdusă în partea medie a unui extractor în contracurent în a cărui parte inferioară se introduce un solvent selectiv (de exemplu propan) care dizolvă la temperatură mai înaltă în special parafinele, alcoolii și alți derivați oxigenați, înafară de acizii carboxilici. La temperaturi mai joase dizolvă în mod selectiv și acizii carboxilici. Extracția se efectuează sub presiune în fază lichidă la o temperatură de maximum 232°C. Din partea superioară a extractorului este preluat extractul din care se separă apoi parafinele nereacționate și alcoolii. Din partea inferioară a extractorului este preluat rafinatul îmbogățit în acizi grași, din care se separă mai întîi catalizatorul, iar apoi prin cristalizare fracționată, acizii grași. Solventul recuperat la prelucrarea extractului și rafinatului, și catalizatorul sînt din nou introduși în circuitul de fabricație.

03—1—016

FABRICAREA ACETONEI PRIN DEHIDROGENAREA ALCOOLULUI IZOPROPILIC

Într-o instalație pilot de la borator au fost cercetate condițiile dehidrogenării catalitice în fază de vapori a alcoolului izopropilic în acetonă pe un catalizator de ZnO+2,5% CuO obținut prin descompunerea termică la 450°C a carbonaților respectivi și cu un catalizator conținînd 5,5% ZnO pe suport de piatră ponce. Temperatura optimă de dehidrogenare a fost pentru catalizatorii ZnO+2,5% CuO și piatră ponce de 340, respectiv ~380°C. Randamentele de acetonă erau de 98,8% la o conversie de 96% respectiv 97%. Scăderea vitezei volumetrice sub 4,0 ml pentru 1 ml de catalizator pe oră în cazul catalizatorului ZnO+2,5% CuO și sub 1,0 ml pentru 1 ml de catalizator în cazul pietrei ponce nu a influențat asupra randamentelor în acetonă și asupra conversiei. În schimb, prin recircularea unei cantități pînă la 1 mol de H_2 la 1 mol de alcool izopropilic, conversia în acetonă crește simțitor. Nu s-a observat vreo scădere a activității catalizatorilor după o perioadă de lucru a instalației de 60 ore.

08—1—017

PROCEDEU CONTINUU DE FABRICARE A SĂRURILOR DE GUANIDINĂ

Procedeul de obținere a sărurilor de guanidină din diciandiamidă și săruri de amoniu, constă în introducerea continuă a substanțelor inițiale în amestecul de produs finit și substanțe inițiale sub formă de topitură. Această topitură este apoi menținută la temperatura de reacție pe o durată de timp necesară pentru ca reacția să fie completă. Reacția se realizează într-un vas încălzit, separat, nu departe de fund printr-o despărțitură mai mare, într-o parte care servește pentru introducerea și pregătirea amestecului și o parte mai mică, zona de reacție, avînd și o gură de descărcare a topiturii. Dacă se lucrează cu încălzire prin elemente electrice de rezistență, atunci pereții inferiori ai aparatului, confecționați din grafit, cărbune sau alte materiale asemănătoare, servesc drept unul din electrozi. Amestecătorul confecționat din aceleași materiale servește drept al doilea electrod. De exemplu, diciandiamida+NH_4NO_3 → nitrat de guanidină; diciandiamidă+NH_4Cl → clorhidrat de guanidină.

03—1—018

FABRICAREA ANHIDRIDEI FTALICE

1. Din *orto* xilen. Se utilizează un convertizor tubular cu o singură trecere; înauntrul tuburilor este introdus catalizatorul de V_2O_5; în spațiul intertubular este introdus amestecul de răcire din nitrat-nitrit. Căldura de reacție care este preluată de topitura de săruri, este absorbită într-un cazan recuperator. Amestecul de aer, purificat prin filtrare și de vaporii de *o*-xilen se introduce în partea superioară a convertizorului. Produsele de reacție care ies pe la partea inferioară a convertizorului sînt răcite cu apă caldă și sînt introduse în condensatoare cu aer, unde se depun ace de anhidridă ftalică brută. Aceasta din urmă este distilată în vid. Randamentul de anhidridă ftalică din *o*-xilen este egal cu cele mai bune randamente de anhidridă ftalică din naftalină.

2. Din naftalină. Se ia un raport de O_2: naftalină de 33—35. Aerul purificat și preîncălzit pînă la 150... 200°C, se introduce în evaporatorul de naftalină de tip spiralat. Amestecul de aer și vapori de naftalină se introduc într-o serie de convertizori de tip tubular care lucrează în paralel (suprafețele interioare ale țevilor sînt polizate pentru îndepărtarea Fe_2O_3, care provoacă arderea completă a naftalinei). Spațiul intertubular este umplut cu amestec topit de nitrat-nitrit. Activitatea catalizatorului durează cîțiva ani. Din 100 p naftalină, 86 p se transformă în anhidridă ftalică, 2 p în naftochinonă, 2 p în anhidridă maleică, 3 p în CO și 7 p în CO_2. Anhidrida ftalică brută este topită într-un cazan, încălzit cu abur pentru a îndepărta umiditatea. La 200°C topitura se tratează cu H_2SO_4 de 95% și se neutralizează cu var pentru condensarea unei părți din anhidrida ftalică cu naftochinona și pentru rezinificarea substanțelor volatile. Partea din anhidrida ftalică este separată prin rectificare la 30—40 mm col Hg.

3. Oxidarea parţială a naftalinei în anhidridă ftalică cu catalizator în pat fluidizant. Rezultatele funcţionării unei instalaţii de 1350 t/an au permis trecerea la construcţia unei instalaţii de 15 750 t/an. Avantajele acestui procedeu sînt: menţinerea strictă a regimului de temperatură prescris; un raport mic aer: hidrocarbură (stratul fluidizat împiedică propagarea flacării şi a undei explozive); absenţa altor produse secundare înafară de CO, CO_2 şi H_2O; absorbţia căldurii de reacţie pe seama evaporării naftalinei introduse în secţiunea patului fluidizant de catalizator. Randamentul în anhidridă ftalică este de 95 kg la 100 kg naftalină. Convertizorul este de tipul obişnuit „fluid-proces" cu ciclon interior. Aerul şi naftalina preîncălzite se introduc la partea inferioară a patului fluidizant. Evaporarea naftalinei are loc pe seama căldurii de reacţie. Amestecul de gaze-vapori care iese din convertizor este răcit pînă la o temperatură apropiată de punctul de rouă al anhidridei ftalice şi se trece printr-o serie de filtre pentru separarea prafului de catalizator. Apoi anhidrida ftalică este condensată în condensatoare răcite cu aer şi este purificată prin metode obişnuite.

03—2—019

CONCENTRAREA SOLUŢIILOR APOASE CONŢINÎND ACID CIANHIDRIC Procesul concentrării unei soluţii conţinînd apă, HCN, orice acid şi o sare de amoniu a acestui acid, constă în faptul că soluţia este introdusă într-un cazan sub vid. În mod practic, tot acidul cianhidric şi o anumită cantitate de apă se evaporă din cazan. Pentru menţinerea vidului se utilizează un ejector cu lichid, care este alimentat cu o soluţie răcită în prealabil. Ejectorul aspiră din cazan vaporii împreună cu soluţia şi le condensează. Soluţia evaporată este evacuată în mod continuu prin partea inferioară a cazanului, iar soluţia proaspătă se introduce în cazan în cantitate necesară, pentru a menţine neschimbat nivelul soluţiei.

03—2—020

NOI ACIZI BIBAZICI DIN PRODUSE PETROLIFERE Pe baza cercetărilor recente s-au putut obţnie acizi bibazici, pe de-o parte din ciclopentadienă, pe de altă parte din cercuri parafinice. Acizii obţinuţi din ciclopentadienă pot fi probabil folosiţi la fabricarea răşinilor poliesterice, poliuretanice, ca plastifianţi, ca aditivi la lubrifianţi etc. Sinteza acestor acizi se bazează pe prezenţa grupelor metilenice active, în ciclopentadienă, în care un hidrogen poate fi substituit direct cu sodiu. Compusul metalorganic rezultat se transformă cu ajutorul bioxidului de carbon în acid bibazic. Metilciclopentadiena formează, de asemenea, acizi bibazici în condiţii similare cu un randament de circa 95%. Acizii bibazici astfel obţinuţi, sînt destul de stabili. Stabilitatea lor poate fi îmbunătăţită şi mai mult prin hidrogenare. Prin reacţia acestor acizi, la temperaturi peste 130°C cu compuşii dienofili, se pot obţine compuşi polifuncţionali.

La oxidarea cerurilor parafinice cu aer la 160°C în perzenţa naftenatului de mangan, care serveşte drept catalizator, în cantitate de 1%, oxidarea se continuă pînă cînd nesaponificabilele scad pînă la 5%. Cantitatea acizilor solubili în apă creşte în dauna acizilor insolubili. Partea solubilă în apă, conţine probabil monoaldehidă glutarică şi acid glutaric în proporţie de 80 : 20. Partea insolubilă în apă este probabil un polimer al monoladehidei glutarice formată prin pierdere de apă şi oxid de carbon.

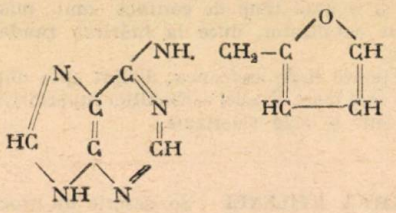
03—2—021

KINETINA, UN NOU FACTOR AL MITOZEI CELULARE LA PLANTE Existenţa unor factori mitotici celulari, care sînt puşi în libertate la vătămarea sau la moartea celulelor plantelor şi care sînt în stare de a stimula creşterea, respectiv mitoza celulelor nevătămate din împrejurimi, au fost de mult cunoscuţi. Ei au fost denumiţi hormoni de rană sau necrohormoni. Un factor, acidul traumatic, a fost apoi izolat în stare pură şi identificat ca acidul 1-decen-1,10-dicarbonic, avînd formula:

$$HOOC.CH=CH(CH_2)_8.COOH$$

Un alt factor, denumit kinetină, avînd o compoziţie chimică cu totul diferită, a fost izolat recent din acizi nucleici bruţi de diverse provenienţe sub forma unor plăci cristaline incolore, avînd punctul de topire 265...266°C. Încercările au arătat că kinetina nu are nici un efect în absenţa acidului indolil-acetic. Noul factor cauzează mărirea de 30 ori a numărului celulelor într-un mediu de cultură artificial la o concentraţie de numai 100 mγ/ml, însă chiar şi cantităţi de 10 mγ pot fi detectate pe baza acestui efect.

La hidroliza acidă a kinetinei s-au putut identifica, drept produse de scindare, adenină şi acidul levulinic. Pe baza acestui fapt s-a putut conclude, că kinetina este 6 — furfurilamino — purină:



Această formulă a fost dovedită prin sinteza kinetinei din furfurilamină şi 6-metilmercapto-purină. Identitatea produsului sintetic cu cel natural a fost dovedită prin examinare spectrografică în ultraviolet şi în infraroşu.

03—2—022

UN NOU INSECTICID A fost sintetizat un nou insecticid din cloral şi dimetilfosfit, care este un *O,O*-dimetil-2,2,2-triclor-1-oxietilfosfonat;

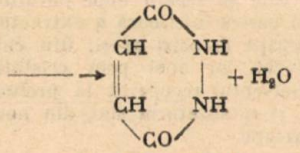
$$(CH_3O)_2 = P-CH(OH)CCl_3$$
$$\|$$
$$O$$

Acest nou insecticid este uşor solubil în apă şi este foarte efectiv contra muştelor, fiind relativ puţin toxic faţă de animalele domestice.

03—2—023

PREPARAREA HIDRAZIDEI MALEICE Avînd în vedere importanţa hidrazidei maleice (1,2-dihidropiridazindion-3,6) ca fitohormon, respectiv herbicid selectiv s-a cercetat posibilitatea obţinerii unor randamente mari la sinteza acestui produs. S-a putut dovedi că randamentul în hidrazidă maleică se micşorează foarte mult, dacă amestecul de reacţie nu conţine acizi tari. In vederea obţinerii unui randament de peste 90% se întrebuinţează la sinteză, fie sărurile hidrazinei cu acizi minerali, fie hidratul de hidrazină cu un adaos mic de acid tare. Formarea hidrazidei maleice are loc în două faze şi anume, întîi se formează hidrazida acidă a acidului maleic şi apoi se formează nucleul piridazinic prin scindarea unei molecule de apă;

anhidrida maleică hidrazină hidrazida acidă



hidrazida maleică

Prima fază a reacţiei are loc la temperatura camerei, folosind cantităţi echimoleculare de reactivi. A doua fază se poate realiza prin încălzirea amestecului de reacţie în prezenţa unui acid tare sau a unui exces de anhidridă maleică. Concentraţia mare de ioni de hidrogen împiedică pe de-o parte disocierea acidului maleic şi catalizează pe de altă parte, scindarea unei molecule de apă, necesare formării nucleului heterociclic piridazinic.

Pentru a putea lămuri mai bine mecanismul de reacţie, au fost executate încercări, unde hidrazina a fost înlocuită cu fenilhidrazină, iar în loc de anhidridă maleică a fost folosită anhidrida acidului mono-şi diclor maleic, mono-şi dibrom maleic, cum şi anhidrida acidului citraconic. La acizii dihalogenmaleici formarea nucleului piridazinic are loc numai dacă hidrazida acidă (formată în prima fază a reacţiei) este încălzită cu acid sulfuric concentrat.

Derivaţii halogenaţi ai hidrazidei maleice sînt inactivi, neavînd nici o acţiune fitohormonică.

03—2—024

PREPARAREA ACIZILOR PIRIDINCARBONICI La prepararea acizilor piridincarbonici şi în special la acidul nicotonic şi izonicotinic s-au întrebuinţat pînă în prezent agenţi de oxidare costisitori, ca de exemplu, permanganatul de potasiu sau tetroxidul de azot. Inafară de aceasta, este cunoscut un procedeu de oxidare industrial a 2-metil-5-etil-piridinei în vederea obţinerii acidului nicotinic, cu acid azotic diluat la 185°C şi la o presiune de 20 at. După noul procedeu se pot obţine acizii de mai sus, din oricare amestec de baze piridinice, cu ajutorul acidului azotic diluat la 200°C şi la 30—40 at, cu randamente mari. Astfel se poate obţine dintr-un amestec obişnuit de baze piridinice, cu un interval de fierbere de 164...181°C, cu acid azotic 40%, la 190°C şi la presiune de 30 at, la o durată de reacţie de două ore, acid izonicotinic cu un randament de 90%.

03—2—025

REDUCEREA SELECTIVĂ A COMPUŞILOR ORGANICI Pînă în prezent nu a fost cunoscută o metodă de reducere a grupelor funcţionale greu reductibile cu ajutorul borhidrurei de sodiu. Acest efect de reducere l-au avut borhidrurile de calciu şi de magneziu. Cercetările recente au arătat că şi borhidrura de sodiu ($NaBH_4$) poate fi folosită pentru acest scop în prezenţa clorurii de aluminiu. Reacţia are loc la temperatura camerei în cazul reducerii esterilor, acizilor carbonici şi a nitrililor. In condiţiile reacţiei nu sînt atacate grupele nitro şi amidice din care cauză metoda poate fi întrebuinţată la reducerea selectivă a nitroesterilor. Drept solvent se foloseşte eterul dimetilic al etilenglicolului. In loc de clorură de aluminiu se pot folosi ca adaos alte cloruri ale metalelor polivalente ca de exemplu clorura de titan sau de galiu.

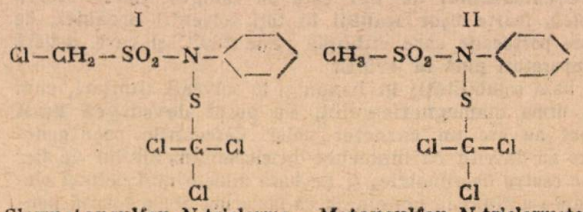
03—2—026

UN NOU SOLVENT PENTRU SUBSTANŢE PROTEINICE Bioxidul de sulf lichid este un bun solvent pentru proteine în prezenţa iodurii de potasiu sau a rodanurii de amoniu. Aceste soluţii pot fi folosite foarte avantajos pentru cercetări spectroscopice în ultraroşu ale structurii substanţelor proteice.

03—20—27

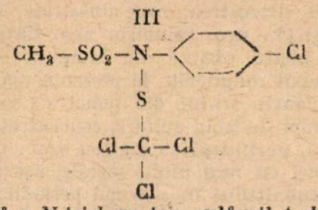
FOLOSIREA UNOR DERIVAŢI SULFAMIDICI CA FUNGICIDE S-au găsit trei produse din seria sulfamidelor care au un efect fungicid bun, comparabil cu fungicidele folosite actualmente.

Aceste sînt :



I — Clormetansulfon-*N*-triclormetansulfenil anilidă

II — Metansulfon-*N*-triclormetan sulfenil anilidă



III — Metansulfon-*N*-triclormetan sulfenil-4-cloranilidă

Produsele chimic pure se prezintă sub forma unor cristale aciforme incolore, insolubile în apă şi uşor solubile în solvenţi organici. Aceşti compuşi nu au nici un efect insecticid sau acaricid şi sînt relativ netoxice pentru şobolani şi şoareci.

03—2—028

ALCOOL ETILIC PRIN HIDRATAREA DIRECTĂ A ETILENEI Acest procedeu a fost realizat pe scară industrială. Etilena şi vaporii de apă trec la o presiune de 70 at şi la 300°C peste un contact care constă din pămînt de diatomee foarte poros, îmbibat cu acid fosforic. Reacţia principală are loc conform ecuaţiei :

$$C_2H_4 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4} C_2H_5OH + 10{,}5 \text{ kcal/kg mol}$$

Din cauza reacţiei secundare, se formează şi eter etilic. Instalaţia este alimentată cu un amestec de gaze recirculate cu un conţinut de 85% C_2H_4, etilenă proaspătă 97% şi 0,6 mol H_2O pe mol C_2H_4. Acest amestec se încălzeşte întîi în schimbători de căldură, apoi într-un cuptor tubular. Se lucrează cu 30 m^3 gaz/m^3 contact/min, obţinînd o conversie de 4,2% socotit la etilenă. Produsul obţinut se condensează în mai mulţi schimbători de căldură. După primul schimbător de căldură, se introduce în sistem hidroxid de sodiu diluat în vederea neutralizării acidului fosforic antrenat. Din partea gazoasă rămasă după condensare, se spală alcoolul cu apă cu ajutorul unui scruber.

Alcoolul brut foarte diluat se concentrează într-o coloană. Vaporii care ies la capătul coloanei sînt supuşi hidrogenării pe un contact de nichel pentru transformarea aldehidelor formate ca produse secundare în alcoolii respectivi, care pot fi uşor separaţi de eterul etilic. Partea inferioară a coloanei conţine alcool etilic diluat cu apă, care se rectifică într-o altă coloană în vederea obţinerii alcoolului de 95%.

Camera de reacţie şi schimbătorii de căldură sînt căptuşiţi cu cupru, toate celelalte aparate sînt construite din oţel. Avînd în vedere că instalaţia nu foloseşte drept materiale de construcţie oţeluri anticorosive şi avînd în vedere că nu este nevoie de aparate pentru concentrarea acizilor, se pare că metoda de hidratare directă a etilenei va fi mai rentabilă decît procedeul de hidratare a etilenei cu acid sulfuric.

03—2—029

COMPUŞII METALICI AI CICLOPENTADIENEI ŞI AI INDENULUI Formarea diciclopentadienilului de fier a fost observată recent la trecerea ciclopentadienei asupra fierului redus la 300°C, respectiv la tratarea bromurei de ciclopentil magneziu cu clorură ferică (reacţia Grignard)

$$FeCl_2 + 2C_5H_5MgBr \rightarrow Fe(C_5H_5)_2 + 2MgBrCl$$

Diciclopentadienilul de fier este un compus foarte stabil, hidrofob, foarte uşor solubil în toţi solvenţii organici, de culoare portocalie care sublimă peste 100°C şi care rezistă la temperaturi pînă la 470°C.

Pe baza solubilităţii în hexan şi în solvenţi similari, cum şi în urma diamagnetismului, s-a putut dovedi că acest compus nu are un caracter polar. Cercetările roentgenografice au dovedit că molecula diciclopentadienilului de fier are un centru de simetrie, şi pe baza dimensiunii celulei elementare s-a ajuns la concluzia că molecula are o formă pentagonal-antiprismatică.

Prin oxidarea blîndă a diciclopentadienilului de fier se formează o soluţie dicroitică, roşie-albăstruie, care conţine cationul $[Fe(C_5H_5)_2]^+$, uşor solubil în apă. Cationul analog $[Co(C_5H_5)_2]^+$ se poate obţine din bromură de cobalt şi bromură de ciclohexil magneziu, în prezenţa apei oxigenate. Acest cation este foarte stabil din punct de vedere chimic şi nu este atacat nici de acid sulfuric concentrat, acid nitric fumans, apă regală, perhidrol alcalin sau ozon. Cationi similari au fost obţinuţi cu mai multe metale, aşezate în apropierea fierului şi cobaltului în sistemul periodic.

O nouă metodă de obţinere a compuşilor diciclopentadienilici ai metalelor constă în reacţia compuşilor cu sodiu, potasiu sau litiu a ciclopentadienei cu sărurile anhidre complexe ale metalelor grele, în mediu de amoniac lichid, de exemplu :

$$Co(NH_3)_4(SCN)_2 + 2Li(C_5H_5) \xrightarrow{NH_3\ lichid} Co(NH_3)_6(C_5H_5)_2 + 2LiSCN$$

complexul amoniacal rezultat se transformă apoi, prin încălzire în vid, în diciclopentadienilul de cobalt :

$$Co(NH_3)_6(C_5H_5)_2 \xrightarrow[încălzit]{-NH_3} Co(C_5H_5)_2 + 6NH_3$$

In mod similar au fost obţinuţi compuşii respectivi ai nichelului, fierului, cromului şi manganului.

Un alt procedeu foloseşte tetrahidrofuran ca mediu de reacţie unde reacţionează ciclopentadienilul de sodiu cu clorurile metalice.

Carbonilii metalelor grele reacţionează, de asemenea, cu vapori de ciclopentadiena la 250...300°C, prin formare de compuşi diciclopentadienilici respectivi :

$$Me(CO)_x + 2C_5H_6 \rightarrow Me(C_5H_5)_2 + XCO + H_2$$

Toţi compuşii diciclopentadienilici ai metalelor sînt volatili, uşor cristalizabili şi uşor solubili în solvenţi organici. Compuşii de fier, cobalt, nichel şi crom au acelaşi punct de topire şi anume 173°C. Cationii $Me(C_5H_5)_2^+$ pot fi precipitaţi cu un număr mare de anioni, ca de exemplu reineckeat, tetrafenil borat, picrat etc. Sulfaţii, carbonaţii, cianurile, nitraţii, halogenurile şi fosfaţii sînt uşor solubile. Ciclopentadienilii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase au caracterul unor săruri şi structura lor ionogenă se manifestă prin disocierea lor în solvenţi polari. Metalele rare ca lantan, ceriu, praseodim, neodim, somariu, gadoliniu, scandiu şi itriu formează în anumite condiţii triciclopentadienili, care cu toate că au caracterul unor săruri, sînt şi volatili.

Diciclopentadienilii metalici şi în special diciclopentadienilul de fier denumit ferocen, se comportă ca un nou sistem aromatic, asemănător benzenului. Astfel cu ajutorul reacţiei Friedel-Craffts se poate obţine din ferocen, diacetilferocen, iar prin oxidarea acestuia, acidul dicarbonic al ferocenului, care poate fi mai departe esterificat. Ferocenul poate fi mercurat cu ajutorul mercurului metalic. Prin reacţie cu compuşi diazoici, se pot obţine prin scindarea unei molecule de azot, o serie de compuşi diverşi substituiţi.

Compuşii ferocenici substituiţi pot fi obţinuţi şi prin reacţia Grignard, din ciclopentadieni substituiţi. Pe această cale s-au obţinut tri, tetra şi chiar octafenil feroceni.

Compuşii analogi cu diciclopentadienilii, au fost obţinuţi cu indenul care constă din punct de vedere chimic dintr-un sistem compus dintr-un nucleu benzoic şi unul ciclopentadienic. Compuşii diindenilici pot fi obţinuţi prin reacţia Grignard, conform reacţiei :

$$FeCl_2 + 2C_9H_7MgBr \rightarrow Fe(C_9H_7)_2 + 2\,MgBrCl$$

sau prin metoda de descompunere dublă în amoniac lichid, descrisă mai sus, la formarea compuşilor diciclopentadienilici.

In privinţa structurii chimice a acestor compuşi se crede că metalul respectiv este aşezat între cele două nuclee ciclopentadienice, pe cînd nucleele benzonice sînt aşezate în poziţie trans. Prin hidrogenare, s-a putut obţine compuşi di-tetrahidroindenici respectivi, avînd formula generală $M(C_9H_{11})_2$.

Cercetările au arătat că înafară de sistemele cu două nuclee ciclopentadienice, există şi compuşi unde metalul este aşezat într-un nucleu ciclopentadienic şi între alte grupări chimice complexofile. Compuşii cei mai bine cunoscuţi de acest tip sînt carbonilii ciclopentadienil-metalici. Este de remarcat regula, că elementele tranzitorii din sistemul periodic cu număr de ordine fără soţ, formează compuşi uşor volatili cu formula generală $(C_5H_5)Me(CO)_x$, pe cînd cele cu număr de ordine cu soţ formează compuşi dimerici avînd formula generală $[(C_5H_5)_2Me(CO)_x]_2$. Aceşti compuşi pot fi obţinuţi prin reacţia diciclopentadienililor respectivi ai metalelor, cu oxid de carbon, sub presiune şi la temperaturi ridicate. S-au putut obţine, de asemenea, hidrurile volatile, conţinînd crom, molibden şi wolfram, avînd formula generală $(C_5H_5)Me(CO)_3H$. Aceste hidruri sînt acizi foarte slabi, aproape insolubili în apă, care formează săruri cu alcali. Hidrogenul acid poate fi esterificat cu ajutorul diazometanului, sau a diazoetanului prin formarea esterilor metilici, respectiv etilici.

Compuşi similari au fost obţinuţi prin înlocuirea grupei carbonilice cu cea nitrosilică. De exemplu, s-a obţinut din diciclopentadienil de nichel cu NO lichid, compusul $(C_5H_5)NiNO$, sub forma unui lichid distilabil de culoare maro.

Compuşii amoniacali şi izonitrilici similari sînt, de asemenea, cunoscuţi. In ceea ce priveşte posibilitatea folosirii tehnice a compuşilor metalici diciclopentadienilici este de remarcat că ferocenul adăugat în cantităţi de 0,05 %, realizează arderea fără fum a uleiurilor combustibile. S-a propus întrebuinţarea lui ca antidetonant la combustibili lichizi.

Ferocenul lichid poate fi întrebuinţat, de asemenea, din cauza stabilităţii lui termice foarte mare ca mediu de transmitere a căldurii.

03—2—030

OBŢINEREA ACIDULUI ADIPIC DIN CICLOHEXAN PRIN OXIDARE CU BIOXID DE AZOT

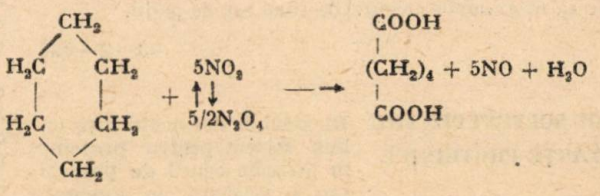
Acidul adipic este un produs intermediar important la fabricarea maselor plastice superpoliamidice de tip nylon. Procesele tehnologice întrebuinţate pînă în prezent lucrează conform schemei :

1) Benzen → fenol → ciclohexanol → acid adipic ;

2) Ciclohexan → ciclohexanol → ciclohexanonă → acid adipic.

Noul procedeu de laborator are avantajul că se poate obţine direct acid adipic din ciclohexan fără faze intermediare.

Reacţia principală între ciclohexan şi bioxid de azot are loc conform ecuaţiei :



Ciclohexanul folosit a avut o puritate de 99,45 %mol, avînd densitatea la 25°C 0,7737 şi punctul de fierbere 80,7.

Bioxidul de azot a fost preparat prin adăugarea acidului nitric concentrat la o soluţie apoasă concentrată de nitrit de sodiu, care a conţinut şi nitrit de sodiu cristalizat şi introducerea continuă a oxigenului gazos în masa de reacţie, pentru transformarea oxidului de azot, care s-a format iniţial, în bioxid de azot. Gazele au fost uscate şi condensate în recipienţi răciţi cu zăpadă de bioxid de carbon, apoi redistilate într-un curent de oxigen, uscate şi condensate din nou cu zăpadă de bioxid de carbon.

In vederea obţinerii acidului adipic, ciclohexanul a fost introdus, împreună cu bioxid de azot într-un tub de sticlă,

care apoi a fost închis. Bioxidul de azot este complet solubil în ciclohexan, în orice concentraţie. Reacţia de oxidare a avut loc între 50...90°C, prin încălzire pe baie de apă. Randamentul cel mai bun, 98%, a fost obţinut la 50°C, după o încălzire de 43 ore. La temperaturi mai mari, randamentul în acid adipic scade, cu toate că viteza de reacţie este mai mare. S-a găsit că concentraţia cea mai avantajoasă de bioxid de azot este 6,6%. Este de menţionat că la temperatura şi concentraţia optimă (50°C şi 6,6% NO_2) viteza de reacţie este scăzută şi după 43 ore a reacţionat numai 88% din bioxidul de azot prezent în tubul de reacţie.

Pe lîngă acidul adipic, se formează şi compuşi nitro, care nu au fost încă identificaţi. Acidul adipic a fost determinat ca sare de argint neutră.

03—2—031

Chimie Analitică

SEPARAREA CROMATOGRAFICĂ A IZOMERILOR OPTICI CU AJUTORUL SCHIMBĂTORILOR DE IONI

Prin transformarea grupei carboxilice a unui schimbător cationic în clorura acidului respectiv, cu ajutorul clorurei de tionil în piridină şi apoi prin esterificarea clorurei acide cu grupa hidroxilică secundară a chininei, s-au putut obţine schimbători de anioni cu centre optice bazice, care absorb selectiv izomerii optici. La cromatografierea acidului mandelic racemic în soluţie cloroformică, primele fracţiuni ale soluţiei trecută prin coloană au conţinut acid L(—)-mandelic aproape optic pur.

Prin fixarea diverşilor fermenţi, ca de exemplu diastaze, pepsin etc, în compoziţia schimbători de ioni s-au putut obţine răşini proteinice. Prepararea a avut loc de exemplu prin diazotarea grupei aminice a unui schimbător anionic (poliaminostiren) în mediul slab alcalin cu proteinele respective. Aceste răşini pot fi foarte utile pentru cercetări ştiinţifice.

03—3—009

DETERMINAREA DIRECTĂ A OXIGENULUI IN OXIZI METALICI

Această metodă rapidă şi precisă se bazează pe dizolvarea oxidului sau a substanţei care conţine oxidul, într-un solvent neapos, care conţine un acid halogenhidric şi titrarea apei formate prin reacţia acidului cu oxidul respectiv, după metoda K. Fischer. Ca solvent se întrebuinţează o soluţie de acid clorhidric 9% în acid acetic glacial. După dizolvarea oxidului, soluţiei i se adaugă pentru fixarea acidului clorhidric neîntrebuinţat, piridina. Cu ajutorul acestei metode s-au putut analiza uşor CaO, MgO, HgO, CdO, Cu_2O, Bi_2O_3, As_2O_3 şi ZnO. Mai complicată este determinarea a MnO, CuO, PbO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, MnO_2 şi PbO_2. PbO se dizolvă în acid acetic-glacial pur şi apoi se adaugă iodura de potasiu, oxizii de fier într-un amestec de acid acetic-acid clorhidric, cu un adaos de acid fosforic anhidru. Soluţiile celorlalte metale sînt prea intens colorate după adăugarea piridinei şi astfel nu pot servi la o titrare vizuală. Soluţiile de MnO, MnO_2 şi PbO_2 pot fi decolorate printr-un adaos de bioxid de sulf dizolvat în piridină, iar soluţia de CuO se decolorează la adăugarea rodanurei de potasiu. Metoda nu poate fi folosită la determinarea următorilor oxizi: BaO, CoO, NiO, Sb_2O_3, SnO_2, TiO_2, Cr_2O_3 şi Al_2O_3 din cauza solubilităţii reduse, respectiv a insolubilităţii lor.

Metoda de mai sus poate fi utilizată la determinarea oxigenului în oxizi, a oxizilor în pulbere de metale, a minereurilor oxidice, zguri etc.

03—3—010

DETRMINAREA COMPUŞILOR ORGANICI CU AJUTORUL OXIDĂRII CU BICROMAT DE SODIU

Principiul metodei constă în oxidarea substanţei organice cu bicromat de potasiu şi determinarea excesului de bicromat pe calea spectrofotometrică. Soluţiile acide de bicromat au un maxim de absorbţie în ultraviolet la 349 mμ, pe cînd sărurile de crom trivalente formate la reacţia bicromatului, în special în prezenţa acidului fosforic, nu deranjează. Legea lui Beer este valabilă în intervalul de 0,12—0,30 miliechivalent bicromat. Concentraţia soluţiei în acid sulfuric trebuie să fie mai mică de 0,45 molară, iar în acid fosforic trebuie să fie de circa 5 molară. Metoda de oxidare cu bicromat poate fi întrebuinţată la oxidarea cantitativă a glicerinei (în CO_2), a fomaldehidei (în CO_2), a acetaldehidei (în acid acetic), a acidului formic (în CO_2), a etilen şi dietilenglicolului (în CO_2), a acidului galic şi glicol (ambii în CO_2). Acidul acetic nu poate fi oxidat cu ajutorul bicromatului.

Pentru executarea analizei se adaugă la 10 ml soluţie standard $K_2Cr_2O_7$, 40 ml apă, se adaugă circa 25 ml acid sulfuric concentrat. se răceşte şi i se adaugă 10 ml soluţie de analizat cu un conţinut de 10—40 mg substanţă. Apoi soluţia se încălzeşte sub reflux, pe baie de apă fierbinte, timp de cel puţin 30 minute, se completează într-un balon cotat pînă la semn, se ia o parte alicotă, se completează această parte pînă la 100 ml cu apă şi 50 ml acid fosforic 10 molar şi se execută măsurarea cu ajutorul spectrofotometrului, la 349 mμ.

Exactitatea analizei este de ± 0,06 echivalent de oxidare la un consum total de 20 echivalenţi de oxidare.

$03—3—01_1$

DETERMINAREA SULFATULUI CU AJUTORUL CROMATULUI DE BARIU

S-a elaborat o nouă metodă volumetrică pentru determinarea rapidă a ionului sulfat în săruri. Soluţia fierbinte de analizat se amestecă cu o soluţie de cromat de bariu slab acidulată cu acid clorhidric şi se fierbe timp de un minut. După răcire şi neutralizare cu o soluţie apoasă de amoniac, se adaugă un exces de amoniac care se elimină apoi prin fierbere. Precipitatul format din sulfat de bariu şi cromat de bariu se filtrează şi se spală. La filtratul cald se adaugă iodură de potasiu şi cîte 5 ml acid clorhidric, pe fiecare 100 ml filtrat. Iodul pus în libertate se titrează cu o soluţie de tiosulfat de sodiu 4,1 *n*. In absenţa ionilor de fier, nichel şi zinc, neutralizarea poate fi executată cu carbonat de calciu liber de sulfaţi.

03—3—012

DETERMINAREA GRUPEI DIOXIMETILENICE IN COMPUŞI ORGANICI

Grupele dioximetilenice se determină cu ajutorul acidului cromotropic, în modul următor: se dizolvă 4—5 mg substanţă de analizat în 4—5 ml acid sulfuric 90%, soluţia se împarte în două părţi egale, se adaugă unei părţi 4—5 mg acid cromotropic şi se încălzesc amîndouă soluţiile timp de 20 minute la 70...80°C. După răcire se diluiază ambele soluţii cu 10 ml apă şi se filtrează în caz de nevoie. In prezenţa grupei dioximetilenice se scindează formaldehida, care reacţionează cu acidul cromotropic-colorînd soluţia în purpuriu sau albastru, purpuriu. Soluţia martor rămîne incoloră sau slab colorată în galben.

03—3—013

O METODA CAPILAR ANALITICA PENTRU SEPARAREA CANTITĂŢILOR MINIME ALE SUBSTANŢELOR ORGANICE

Amestecul de analiză se dizolvă într-un solvent volatil, soluţia se toarnă într-o capsulă deschisă şi se introduce în soluţie o parte a unei benzi de hîrtie de filtru (Whatman nr. 3). Se lasă să se evaporeze soluţia pînă cînd la partea inferioară a benzii s-a depus o cantitate de circa 0,5 g din amestec. Apoi se scufundă banda într-un solvent (sau amestec de solvent) şi se acoperă cu un clopot de sticlă, prevăzut cu o deschizătură la partea de jos, care permite evaporarea solventului. Prin schimbarea acestei deschizături se poate regla viteza de evaporare. In cursul evaporării se formează pe banda de hîrtie, zone bine limitate. In acest stadiu evaporarea trebuie să fie întreruptă, deoarece în caz contrar, zona inferioară poate să acopere zona superioară. Hîrtia se taie între cele două zone şi se tratează din nou fiecare parte a substanţei aşa cum s-a procedat la prima separare, pînă la obţinerea substanţei pure (determinarea punctului de topire).

Cu ajutorul acestei metode se pot separa amestecuri de fenantren-antracenă, naftalină-difenil, α şi β-naftol şi hidrochinonă-rezorcină.

03—3—014

DETERMINAREA COMPUŞILOR CU LEGĂTURI DUBLE CONJUGATE

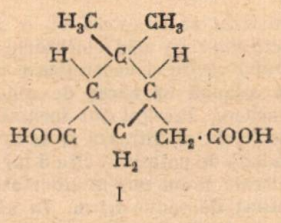
Legăturile duble conjugate pot fi determinate pe baza reducerii acidului fosfomolibdenic la albastru de molibden. In vederea executării reacţiei se completează o parte măsurată a soluţiei de analizat cu acid acetic la 1 ml, se adaugă 1 ml soluţie de reactiv şi se încălzeşte timp de o oră pe baie de apă fierbinte. După răcire, soluţia se diluiază cu amestec din părţi egale de acid acetic glacial şi soluţie de reactiv pînă la 10 ml şi se determină fotometric la 650 mμ, folosind ca etalon de comparaţie un amestec din 1 ml acid acetic glacial şi 1 ml soluţie de reactiv (acid fosfomolibdenic, care a fost tratat exact ca şi soluţia de analizat).

S-au putut determina între altele α şi β-carotină, α şi β-ionon, butadiene substituite, diverse sterine (androsteronă, progesteronă, testosteronă etc.).

03—3—015

DETERMINAREA URMELOR DE ALCOOL METILIC IN PREZENŢA FORMALDEHIDEI

Această analiză se poate executa simplu cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie. La soluţia de analizat se adaugă bisulfit de sodiu pentru legarea formaldehidei. O picătură din această soluţie se pune pe o bandă de hîrtie Whatman nr. 1 şi se develope ază în mod obişnuit cu eter etilic. Metanolul migrează în sensul mişcării solventului, pe cînd formaldehida rămîne pe locul iniţial. Această metodă poate fi ameliorată prin întrebuinţarea unei hîrtii filtru tratate în prealabil cu bisulfit de sodiu. Pentru identificarea metanolului în cromatogramă se taie banda în mai multe părţi consecutive şi se extrage fiecare parte cu 1—2 ml apă. Apoi, se adaugă la extracte cîteva picături de soluţie acidulată de permanganat de potasiu, se elimină excesul de permanganat după 10 minute prin picurarea unei soluţii de bisulfit de sodiu şi se adaugă soluţiei clare 1 ml soluţie de acid cromotropic 1 % şi 6 ml acid sulfuric concentrat. Amestecul de reacţie se încălzeşte pe baie de apă timp de 1/2 oră, se răceşte, se completează pînă la 10 ml şi se determină colorimetric la 5 700 Å.



I

03—3—016

DETERMINAREA FLUORULUI PRIN FOSFORUL MARCAT ^{32}P

Faptul că fosfatul de zirconiu precipitat în soluţie acidă reacţionează cu fluoruri solubile prin formarea fluorurei de zirconiu şi o cantitate echivalentă de acid fosforic, poate servi la determinarea cromatografică a fluorului, dacă ionul fosfat este marcat cu ^{32}P. In acest scop, se pune întîi pe hîrtie oxiclorură de zirconiu şi apoi acid fosforic, avînd o radioactivitate cunoscută, provenită de la ^{32}P. Se cromatografiază, în urcare, cu un amestec de apă-alcool izopropilic-acid tricloracetic, pînă la îndepărtarea acidului fosforic în exces pînă la o distanţă de circa 17 cm de la punctul, unde a avut loc reacţia şi se usucă hîrtia.

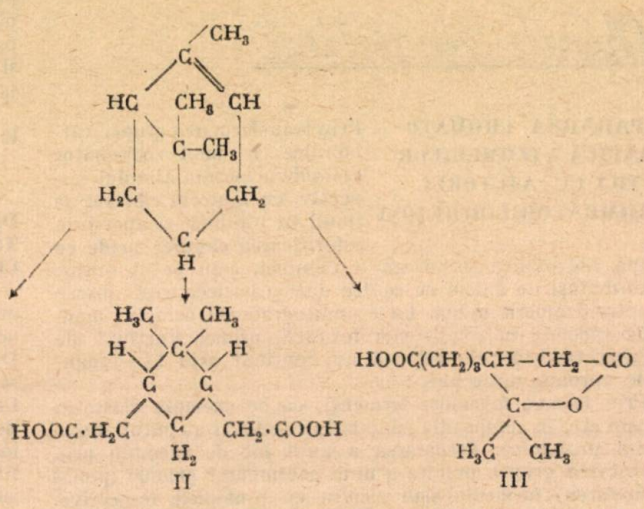
Soluţia de analizat care conţine fluor, se pune pe pata uscată de fosfat de zirconiu şi apoi se cromatografiază din nou, cu acelaşi amestec de solvenţi pînă cînd acidul fosforic eliberat ajunge la jumătate distanţă între fosfatul de zirconiu şi acidul fosforic eliminat la prima operaţie de cromatografiere. Locul exact poate fi uşor determinat, cu ajutorul unui contor sau prin autoradiogramă. Pata cu acidul fosforic se taie, se eluează cu ajutorul acidului fosforic inactiv şi activitatea eluatului se măsoară cu ajutorul unui contor, pentru determinarea radioactivităţii. Deoarece activitatea acidului fosforic marcat este cunoscută, cantitatea fosfatului prezent eluat poate fi direct determinată şi din aceasta se poate calcula cantitatea fluorului.

03—3—017

Macromolecule

OBŢINEREA PLASTIFIANŢILOR DIN DERIVAŢII ULEIURILOR DE TEREBENTINĂ

Din α-pinen, care este componentul principal al uleiului de terebentină, se poate obţine prin oxidare treptată o serie de acizi bibazici, dintre care trei au fost identificaţi din punct de vedere al structurii chimice şi anume, acidul pinic (I), acidul sim-homopinic (II) şi γ-lactona acidului octil β-hidroxi-izopropil pimelic



I II III

Acidul pinic a fost obţinut din α pinen prin oxidare, în două faze; în prima fază s-a obţinut prin oxidare cu permanganat de potasiu, în prezenţa sulfatului de amoniu, acid pinionic, iar în a doua fază acidul pinionic a fost oxidat cu hipoclorit de calciu, obţinînd acid pinic. Randamentul socotit la α-pinen, a fost 25 %. Deoarece acidul pinic brut conţine o cantitate mică de acizi cloruraţi, acesta a fost dehidroclorinat prin încălzire la 160...170°C timp de două ore la o presiune de 3—5 mm col Hg. Acidul a fost apoi purificat prin distilare fracţionată.

Acidul pinic a fost apoi esterificat şi s-au preparat esterii bis-butoxietilici, diamilici, dihexilici şi dioctilici. Esterificarea a fost executată, folosind acid sulfuric drept catalizator şi toluen pentru eliminarea azeotropică a apei de reacţie. Au fost preparate, de asemenea, şi esterul dihexilic al acidului simhomopinic şi esterul etilic al γ-lactonei acidului β-hidroxi-izopropil pimelic.

Esterii obţinuţi au fost încercaţi ca plastifianţi pentru un copolimer de clorură de polivinil (95 %) şi într-o măsură mai mică pentru clorură de polivinil. Rezultatele obţinute cu aceşti esteri au fost satisfăcătoare la copolimer şi mai puţin satisfăcătoare, dar acceptabile la clorură de polivinil, cu excepţia pinatului de dioctil.

03—4—008

Medicamente

O NOUĂ TEORIE A CANCERULUI

Intr-un articol deosebit de interesant, publicat în luna iulie 1955 prof. Warburg, cunoscut prin cercetările sale asupra fermentului galben al respiraţiei, publică o expunere care constituie rezultatul cercetărilor

efectuate de şcoala sa, în Institutul Max Plank din Berlin-Dahlem, cu privire la origina cancerului.

Concluzia, la care ajunge Warburg este, că nu se mai poate vorbi actualmente de originea infecţioasă sau virotică a cancerului, cancerul fiind de origină neinfecţioasă, la baza dezechilibrului anormal al celulelor aflîndu-se o tulburare a regimului energetic al celulelor cancerizate.

Spre deosebire de o celulă inferioară, o celulă dintr-un organism evoluat, cu funcţiuni foarte diferenţiate, îşi acoperă necesarul de energie în cea mai mare parte prin respiraţie şi în foarte mică măsură prin fermentaţie, raportul dintre aceste două surse de energie fiind de aproximativ 100 : 1.

In celulele organismelor inferioare sau monocelulare fenomenele fermentative preponderează, deşi nici acolo funcţia respiratorie nu dispare.

Energia degajată, din oricare din cele două surse ar proveni, este folosită pentru sinteza adenosin-trifosfaţilor.

Originea acestei energii nu este indiferentă, deoarece numai energia provenită din respiraţie conduce la o sinteză de adenosintrifosfat în formă structurată şi nu în formă difuză.

Diferite influenţe exterioare, între care radiaţiile chimice, dar şi substanţele canceroase, ca acidul arsenic, derivaţii de hidrogen sulfurat, tioacetamida şi altele, mai mult sau mai puţin bine cunoscute, provoacă o dăunare ireversibilă a funcţiei respiratorii celulare. Celula reuşeşte totuşi să supravieţuiască, acoperindu-şi deficitul energetic prin sporirea activităţii fermentative. Această activitate produce însă mai puţină energie şi celula, după un anumit timp de adaptare, adesea destul de lung, proliferează dezordonat, în felul proliferării organismelor monocelulare, inferioare, ceea ce dă loc la apariţia cancerului.

Este interesant, că adesea celulele canceroase se pot afla într-un fel de stare intermediară de echilibru, în care proliferarea nu are loc. Este important de observat că nu este nevoie de doze mari de agenţi toxici, ci otrăvirea are adesea loc în mod lent, cronic. In acest fel acţiunea nocivă nu omoară celula, dar o duce în stare canceroasă. Aşa dar, cauza cancerului este o dăunare ireversibilă a respiraţiei celulare, urmată de o accentuare a funcţiei fermentative.

Din aceste constatări rezultă o serie de concluzii cu privire la profilaxia cancerului prin evitarea intoxicărilor cronice de tot felul (hidrocarburi cancerigine, coloranţi alimentari etc) cum şi importanţa măsurilor de igienă (mişcare şi viaţa în aer liber) amintite cu altă ocazie de Butenandt.

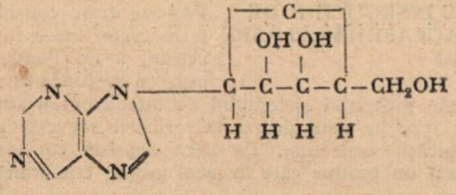
Este de presupus, că aceste consideraţii vor forma o bază de plecare pentru încercări de combatere a cancerului pe o cale nouă. 03—5—006

ANTIBIOTICUL NEBULARINA

Antibioticul nebularina este produs de ciuperca Agaricus (Clitocybe) nebularis. Deoarece miceliul are un conţinut foarte redus în antibiotic (0,002 %) extracţia antibioticului este foarte dificilă. Fazele iniţiale de extracţie constau în tratarea miceliului cu apă, precipitarea proteinelor cu acetonă, extracţia lichidelor cu cloroform şi eter, adsorbţia antibioticului pe cărbune şi separarea cromatografică pe coloană de oxid de aluminiu. Rezultate optime s-au obţinut prin extracţia în contracurent între *n*-butanol şi soluţie tampon de fosfat la pH 6,5 sub control microbiologic.

Prin recristalizare, din amestecul etilmetilcetona-metanol (11 : 3) s-a obţinut antibioticul sub formă cristalină cu punct de topire 181...182°C.

Nebularina se dizolvă bine în apă rece, şi este puţin solubilă în etanol, acetonă şi eter. Spectrul său de adsorbţie în raze ultraviolete coincide cu spectrul substanţei de sinteză 9 (β-d-ribofuranozil)-purină; prin analiză elementară s-a obţinut formula brută $C_{10}H_{12}N_4O_4$. Se poate afirma că antibioticul are următoarea structură chimică



Nebularina este activă în diluţie de 1 : 500 000, iar în unele cazuri 1 : 3 000 000 faţă de Mycobacterium avium. Este tot atît de eficace faţă de Mycobateria la om şi bovine şi faţă de Mycobacterium phlei. De asemenea, s-a stabilit că nebularina inhibă creşterea celulelor dermice ale embrionului normal de şoarece şi a embrionului infectat cu sarcoma 180. In diluţii mari, acest antibiotic este activ contra celulelor canceroase. Prin administrare subcutană la şoareci albi, s-a constatat că nebularina este foarte toxică : LD_{50} = 100 mg/kilocorp.

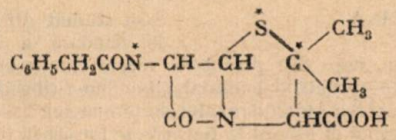
03—5—007

ANTIBIOTICE RADIOACTIVE

Pînă în prezent, metoda izotopilor radioactivi a fost aplicată la studiul biosintezei penicilinei şi streptomicinei, la cercetarea mecanismului de acţiune a penicilinei asupra microbilor, la determinarea cantitativă a penicilinei şi la stabilirea repartiţiei penicilinei în organism.

Penicilina radioactivă a fost preparată prin adăugarea la mediul nutritiv de fermentaţie a unor săruri (de exemplu, sulfat de sodiu) sau substanţe organice (acidul fenilacetic, dl-metionină, l-cisteină, dl-penicilamină, glicocol, dl-valină, dl-serină, d.l.-cistină etc) marcate cu izotopii S^{35}, C^{14} sau N^{15}.

Pe baza datelor obţinute, autorii au stabilit poziţia atomilor marcaţi în molecula penicilinei după următoarea formulă în care izotopii radioactivi sînt notaţi cu steluţe :



Aceste date prezintă un interes deosebit, pentru că ele indică rolul important al aminoacizilor levogiri în metabolismul unor organisme şi permit să se întrevadă unele căi de sinteză a penicilinei.

Streptomicina radioactivă s-a preparat prin cultivarea producătorului pe medii conţinînd glucoză, glicocol sau acetat, marcaţi cu izotopi radioactivi, sau prin care s-a difuzat bioxid de carbon radioactiv ($C^{14}O_2$).

S-a stabilit incorporarea glucozei în molecula de streptomicină, cum şi provenienţa atomilor de carbon ai grupelor guanidinice ale streptomicinei din bioxidul de carbon utilizat de producător.

Tot prin metoda izotopilor radioactivi, s-a constatat o fixare specifică a penicilinei pe microbi în proporţie de 0,8U pe 1 ml de suspensie de stafilococi, ceea ce revine la 750 molecule de penicilină pe o celulă microbiană, indiferent de concentraţia antibioticului în mediu. In cazul concentraţiilor prea mari de penicilină are loc o repartiţie a ei între mediu şi microbi. După cum s-a dovedit, cantitatea maximă de penicilină este fixată de microbi sensibili în perioada creşterii lor active.

Folosindu-se diferite metode de distrugere selectivă a celulei microbiene (ultrasonic sau agitare cu bile de sticle etc) s-a stabilit cu ajutorul penicilinei radioactive fixarea antibioticului pe o componentă lipidică a învelişului celular microbian.

S-au propus şi metode de determinare cantitativă a benzilpenicilinei prin intermediul penicilinei radioactive, fie prin adăugarea ei la mediul de fermentaţie, fie prin utilizarea radiocromatografiei pe hîrtie. Folosirea penicilinei radioactive a permis elaborarea unei metode precise de titrare a acesteia, cum şi stabilirea inactivării ei progresive şi rapide în cazul aplicării pe hîrtie de filtru.

Prin metoda izotopilor radioactivi s-au obţinut şi date suplimentare asupra repartiţiei antibioticului în organismul animal. S-a constatat experimental, pe iepuri, menţinerea unui nivel constant de penicilină în splină, intestine, ficat, piele muşchi, creer, testicule timp de 60—105 minute de la administrare şi o diminuare progresivă a concentraţiei sale în rinichi şi sînge. In cazul administrării intramusculare a dipenicilinei

marcate cu C^{14} la șoareci, s-a constatat menținerea radioactivității timp de 48 ore la locul injecției.

Datele expuse, deși incomplete, dovedesc bogăția de perspective pe care le oferă studiul antibioticelor cu ajutorul metodei izotopilor radioactivi.

03—5—008

SĂRURILE NAFTALINSULFONICE DE STREPTOMICINĂ ȘI DIHIDROSTREPTOMICINĂ

Streptomicina a fost izolată din produsele de concentrare prin precipitare cu acid naftalinsulfonic. De exemplu: circa 15g de sulfat de stremptomicină cu o activitate de 750 γ/mg s-au dizolvat în 20 ml de acid sulfuric și la soluția obținută s-au adăugat 6,3 g hidroxid de bariu dizolvat în 52 ml de solvent. Soluția a fost neutralizată prin adăugarea a 15 g de acid 2-naftalin-sulfonic în 35 ml acid sulfuric, apoi filtrată, răcită la 7° și lăsată în repaos la această temperatură peste noapte: prin filtrare, s-a separat precipitatul depus sub formă de ace albe, s-a spălat cu apă rece și s-a uscat în vid la 100° C timp de trei ore.

Sarea cristalină are formula brută empirică $C_{21}H_{39}N_7O_{12}(C_{10}H_7SO_3H)_3$. In mod similar s-au preparat și sărurile naftalinsulfonice de dihidrostreptomicină.

03—5—009

PIROMICINA

S-au studiat diferite produse de scindare a antibioticului piromicina, care din punct de vedere chimic este 6-dimetilamino-9 (3′-*n*-metoxi-l-fenilalanil-amino-*d*-ribosil)-purină.

Prin tratarea clorhidratului de piromicină cu fenilizocianat și trietilamină în alcool la fierbere, se formează (cu randament cantitativ) derivatul feniltiocarbamilului cu punct de topire 174-175 $[\alpha]_D^{25} = -45,6°$

Prin reacția derivatului feniltiocarbamilului cu metilat de sodiu în metanol la fierbere, se formează o aminoglicozidă de 6-dimetilamino-9-(3′-amino-*d*-ribofuranosil)-purină cu punct de topire 215...216 și $[\alpha]_D^{25} = -24,6°$. Produsul obținut nu prezintă spectrul antibacterian caracteristic pentru piromicină, dar activitatea sa față de Trypanosoma equiperdum se mărește de 3—4 ori.

Tratarea aminoglicozidului de 6-dimetilamino-9-(3′amino-β-*d*-ribofuranozil)-purină în mediu de dimetilformamidă cu anhidrida mixtă de *N*-carbobenzoxi-*n*-metoxi-l-fenilalanină au avut ca rezultat formarea *N*-carbobenzoxipiromicinei pure cu punct de topire 208...210° și cu randament de 64%.

Prin hidrogenoliza *N*-carbobenzoxipiromicinei în soluție de metilcelsol la 60...70° în prezența unui catalizator de paladiu aplicat pe cărbune activ, s-a obținut baza piromicinei, identică cu antibioticul natural. In compoziția piromicinei intră următorii aminoacizi: 1 — fenilalanina — 1 — tirozina, 1 — triptofan, 1-leucină, β-alanină, glicool și *n*-metoxil-1-fenilalaniglicină.

Derivații analogi de sinteză ai piromicinei obținuți și anume *N*-carbobenzoxipiromicina și aminonucleotidul menționat prezintă un interes deosebit prin faptul că s-au dovedit a fi activi în vivo față de Trypanosoma equiperdum și în adenocarcinom la șoareci.

03—5—010

DERIVAȚII BARBITURICI RESPECTIV TIOBARBITURICI CU CICLO-OCTAN

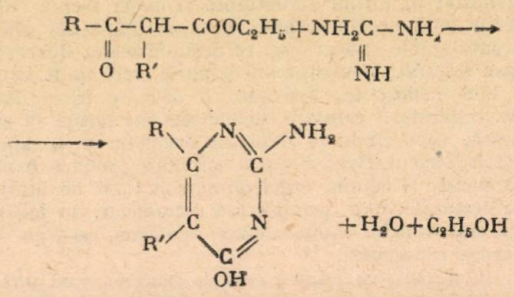
Barbiturați sau tiobarbiturați obișnuiți pot fi substituiți în poziția 5 cu radialul ciclo-octil, provenit din reacția unui compus barbutiric cu un derivat reactiv al ciclo-octanului, ca de exemplu ciclooctanon, bromură de ciclo-octil sau 1,2-dibromciclo-octan. Compușii rezultați au calități sedative și hipnotice importante și sînt totodată de o toxicitate foarte redusă.

Produșii nu dau reacții neplăcute ulterioare și au totodată puternic efect spasmolitic și neurotrop foarte util în combinații cu alte analgetice.

03—5—011

SUBSTANȚE DIURETICE PE BAZĂ DE PIRIMIDINE SUBSTITUITE LA ATOMI DE CARBON

S-a preparat o serie de compuși pirimidinici, tri și tetra substituiți la atomi de carbon, care au fost încercați ca substanțe diuretice cu rezultate bune. Sinteza a fost executată după metoda clasică, prin condensarea alcalină a compușilor β — carbonilici cu guanidină, tiouree sau cu amidine. Așa se obțin, de exemlu, compușii 2—amino—5—alchil—6—aril—4—p$_i$rimidinolici, conform reacției:



R = o grupă arilică

R′ = o grupă alchilică

Esteri β — aril — β — cetonici necesari pentru această sinteză se obțin, fie prin condesarea acetatului de etil cu esteri etilici ai acizilor aromatici, fie prin acilarea esterului aceto-acetic cu clorurile acizilor aromatici și hidroliza selectivă ulterioară. Esterii arilcetonici rezultați se alchilizează în poziția α cu metilat de sodiu și halogenuri alchilice.

Compusul diuretic cel mai eficace a fost 2 amino—5—metil—6-fenil—4—pirimidinol.

03—5—012

UN NOU ANTIBIOTIC

Dintr-o specie nouă de streptomices s-a putut izola D—4 — amino — 3 — izoxazolidonă (oxamicină) cu un efect bun terapeutic pentru multe microorganisme. Acest compus a fost obținut sub forma unor cristale incolore cu punctul de topire 154...155 °C. Structura chimică a fost dovedită prin sinteza unui produs identic din esterul metilic al D,L—serinei. Compusul are un caracter amfoter.

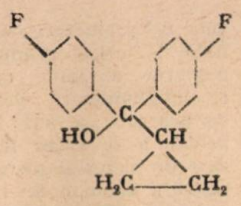
03—5—013

Probleme diverse

UNELE INSECTICIDE DE CONTACT ASEMĂNĂTOARE CU DDT

Pe baza unor considerații teoretice, referitoare la modul de acțiune a DDT-ului se presupune că acțiunea insecticidă se datorește prezenței sistemului de difenilmetan substituit în poziție *p,p*, pe cînd grupa triclormetil servește la mărirea lipoafinității moleculei. Pe baza acestor considerente s-a sintetizat un produs care în locul grupei triclormetil conține

grupa ciclopropilică, iar în loc de clor, fluor. Acest compus di-*p*-fluorfenil-ciclopropil metanol:



este un ulei incolor ($p.f._{0,01}$: 106°C) care are un efect mult superior DDT-ului, față de muște.

03—6—012

STICLĂ PE BAZĂ DE OXID DE ANTIMONIU

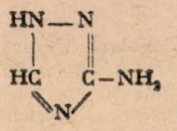
Sticla pe bază de oxid de antimoniu care conține drept stabilizator oxid de aluminiu și oxizii metalelor alcaline, lasă să pătrundă cu circa 33% mai multe raze infraroșii decît sticla ordinară. Dacă se adaugă la această sticlă o cantitate destul de mare de colorant, sticla devine opacă pentru razele luminoase dar rămîne mai departe transparentă pentru razele infraroșii.

Sticla pe bază de oxid de antimon va putea fi folosită probabil, pentru scopuri speciale optice, ca de exemplu pentru dispozitive de semnalizare.

03—6—013

UN NOU HERBICID

Cercetările au arătat că 3-amino-1,2,4-triazol:



acționează ca un inhibitor de creștere la plante, împiedicînd formarea clorofilei. Se pare că această împiedicare are trei cauze și anume:

1. Formarea porfirinei care cu toate că seamănă nu poate înlocui clorofila.
2. Formarea compușilor complecși cu metalele, care sînt necesari la sinteza clorofilei.
3. Influențarea fenomenelor oxido-reductive în plante.

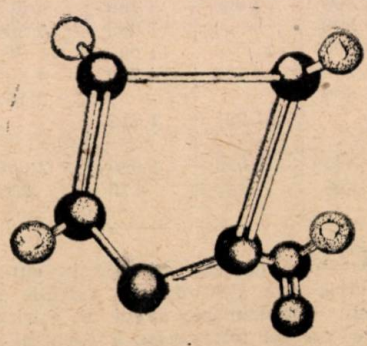
Prin folosirea 3-amino-1,2,4-triazolului se vor putea combate economic unele buruieni pereniale.

03—6—014

RĂȘINI EPOXIDICE PENTRU ETANȘAREA APARATELOR CARE LUCREAZA SUB VID INAINTAT

Răşinile epoxidice obținute din fenoli bivalenți și epiclorhidrine prin condensare, pot fi folosite pentru etanșarea aparatelor care lucrează la presiuni foarte scăzute, deoarece ele au o presiune de vapori foarte redusă peste 100°C, au o aderență bună pe metale și nu sînt atacate de vapori de mercur, de uleiuri și de diverși solvenți organici. Ele pot fi folosite pînă la 175°C.

03—6—015



În Republica Populară Ungară pescarii de pe Dunăre şi Lacul Balaton folosesc de mai bine de un an plase de pescuit din Perlon. Experienţa de pînă acum arată că plasele de Perlon fabricate de filatura din Ugiszeged sînt mult mai rezistente şi se usucă mult mai repede decît cele folosite pînă acum. De asemenea, în R. P. Ungară în industria zahărului, pînzele filtrante din Perlon au înlocuit pe cele de bumbac, deoarece se folosesc în perfecte condiţii circa şase luni şi sînt foarte uşor de curăţat.

Producţia chimică mondială a crescut din 1938 pînă în 1954 de 12,6 ori. Acest ritm de creştere cu adevărat spectaculos se datoreşte pe de o parte nelimitatelor posibilităţi pe care le oferă industria chimică în valorificarea unor materii prime nefolosite în acest scop pînă acum, precum şi variatelor posibilităţi de a obţine bunuri de consum popular, înlocuitori de metale şi produse chimice pentru agricultură în cantităţi uriaşe, cu investiţii relativ reduse. Pe sortimente şi tonaje, producţia chimică mondială se repartizează astfel :

Producţia mondială de îngrăşăminte în mii tone

Tipul îngrăşămintelor	1938—1939	1952—1953	1953—1954	1954—1955
Îngrăşăminte azotoase (în N_2)	2 596	4 894	5 233	5 562
Îngrăşăminte fosfatice (în P_2O_5)	3 554	5 982	6 335	6 590
Îngrăşăminte fosfatice (în K_2O)	2 789	5 393	5 720	5 920
Total îngrăşăminte (în $N_2+P_2O_5+K_2O$)	8 939	16 268	17 288	18 072

Producţia mondială a principalelor produse chimice, în mii tone

Produsul	1951	1952	1953	1954
Acid sulfuric (100 % H_2SO_4)	30 800	30 900	32 000	34 300
Clor	3 800	4 000	4 400	4 600
Hidroxid de sodiu (100 % Na OH)	6 500	6 200	7 000	7 500
Carbonat de sodiu (100% Na_2CO_3)	10 900	11 000	11 000	11 800
Carbid	4 200	4 300	4 700	4 800
Mase plastice *)	1 600	—	—	2 400
Cauciuc sintetic **)	—	1 221	1 317	—
Fibre artificiale pe bază de celuloză	1 830	1 632	1 890	2 050
Fibre sintetice ***)	115	142	175	216

*) În 1939 : 300—350

**) În 1938 : 92

***) Capacitatea în 1955 : 343.

Dimetil eterul tetraetilenglicolul „E 181" este un nou solvent folosit în industria amoniacului la separarea bioxidului de carbon, din amestecul de gaze.

Dimetil eterul tetraetilenglicolul are o capacitate de absorbţie a bioxidului de carbon de 4 ori mai mare decît apa, în timp ce coeficientul de absorbţie al hidrogenului este aproximativ acelaşi ca şi la apă. Recuperarea eterului este foarte simplă aşa încît se întrevede în scurt timp o extindere importantă a utilizării acestui solvent în toate instalaţiile de purificare a gazului de sinteză.

În locul peliculelor pe bază de nitroceluloză care sînt foarte inflamabile, industria de filme a folosit ani de-a rîndul pelicule de acetat de celuloză neinflamabile. Acum acestea încep să fie la rîndul lor înlocuite cu filme de Cronar — o nouă masă plastică pe bază de tereftalat de dietilenglicol. Datorită calităţilor mecanice superioare noua peliculă poate fi folosită în grosimi mai mici. O bobină cinematografică din Cronar are o lungime cu 33 % mai mare faţă de filmele folosite pînă acum. Menţinerea calităţilor mecanice ale acestor filme în limite largi de temperatură, permite folosirea lor în fotografii în condiţii din cele mai variate.

Carbura de bor obţinută în cuptor electric este alcătuită din cristale cenuşii, strălucitoare, avînd o duritate care variază între aceea a carburii de siliciu şi a diamantului. Densitatea carburii de bor este 2,51 iar rezistenţa la compresiune circa 21 000 kg/cm². Carbura de bor se topeşte la 2450°C şi este total insolubilă în toţi acizii, şi hidroxizii cunoscuţi. Pentru operaţiile de prelucrare, ea poate fi măcinată la orice granulaţii, iar pentru corpurile abrazive cu granulaţii fine se întrebuinţează granule de carbură de bor sub 2μ, sub forma unei paste, pentru a se evita în prelucrare pierdere de material prin formare de praf. Carbura de bor se întrebuinţează, de asemenea, la fabricarea sculelor pentru tăierea metalelor dure.

Recent, s-a pus la punct fabricaţia unui nou insecticid pe bază de fosfat de dimetil-diclorvinil. Acest insecticid este foarte activ faţă de insectele şi muştele care rezistă la D.D.T. şi prezintă şi avantajul că este mult mai puţin toxic faţă de oameni şi animale decît toate celelalte produse insecticide pe bază de fosfor, cunoscute pînă acum.

Un calcul economic efectuat asupra preţului de cost al hidrogenului necesar industriei de sinteză organică duce la următoarele concluzii : dacă se pleacă de la gazul de apă, un m³ de hidrogen costă de 6 ori mai scump decît dacă se pleacă de la propan şi vapori de apă. In ceea ce priveşte hidrogenul obţinut prin electroliză, acesta ar putea reveni mai economic, decît cel din propan, numai dacă preţul unui kWh nu depăşeşte 14 % din costul unui m³ de hidrogen obţinut din propan. In acest calcul valoarea oxigenului obţinut nu este luată în consideraţie.

La începutul acestui an s-a pus în funcţiune o fabrică de acid sulfuric şi ciment pe bază de anhidrit, cu o capacitate de producţie pentru fiecare produs de cîte 100 000 t/an.

Materialele consumate cu prilejul realizării acestei fabrici sînt următoarele :

Beton	18 500	m³
Construcţii metalice	3 000	t
Greutatea cuptoarelor şi a utilajelor auxiliare	1 000	t
Greutatea cărămizilor refractare necesare căptuşirii celor două cuptoare	700	t
Greutatea plumbului folosit în construcţia turnurilor şi a conductelor	450	t
Greutatea umpluturii din turnuri	250	t
Greutatea oţelului folosit în turnuri şi conducte (excluzînd morile, concasoarele şi mijloacele de transport)	850	t

Anhidritul este extras dintr-o mină la o adîncime de circa 100 m, capacitatea de producţie a acesteia atingînd 2 350 000 t/an, lucrîndu-se într-un singur schimb.

In uzină anhidritul este măcinat şi cernut pînă se ajunge la o granulaţie maximă de 3/4", după care este depozitat în 5 silozuri construite din beton. După ce este cîntărit, este tri

mis împreună cu celelalte materii prime — argila şi cocsul — la o moară cu bile unde amestecul este transformat într-o pulbere fină şi apoi este depozitat într-o baterie de 9 silozuri. Aici materia primă astfel preparată este supusă unei analize chimice şi dacă compoziţia acesteia nu este strict corespunzătoare procesului tehnologic, se fac adaosurile necesare.

Masa astfel preparată se introduce în două cuptoare rotative de 68 m lungime fiecare şi cu un diametru de 3,4 m. Căptuşeala acestor cuptoare, rezistă pînă la temperaturi de 1 600°C. Din cuptoare se obţine pe la capătul superior un gaz cu 9% SO_2, iar pe la capătul inferior, 140 tone clincher zilnic.

Bioxidul de sulf obţnut din cuptor trece printr-o instalaţie de purificare şi răcire, care nu diferă principial de aceea care utilizează, în fabricarea acidului sulfuric, pirita ca materie primă.

In continuare, gazul este succesiv uscat şi răcit înainte de a fi introdus în sobele de contact. De aici, trioxidul de sulf format este absorbit într-o soluţie de acid sulfuric care se menţine la concentraţie constantă printr-un adaos controlat de apă. Instalaţia descrisă poate produce şi oleum.

Gazele epuizate sînt evacuate în atmosferă printr-un coş cu o înălţime de 60 m.

Clincherul descărcat prin capătul inferior al cuptorului este răcit înainte de a fi înmagazinat. Apoi este măcinat şi adus la granulaţia dorită, după care este condiţionat, iar cimentul obţinut este ambalat automat în saci. Acidul sulfuric şi oleumul sînt depozitate în rezervoare de cîte 1 000 t fiecare.

Intreaga uzină este complet automatizată, iar în montajul instalaţiilor electrice trebuie subliniată atenţia deosebită acordată efectelor corosive ale gazelor acide din atmosfera uzinei, fapt pentru care, toate instalaţiile şi transformatorii au fost închise ermetic, fapt neobişnuit pînă acum.

De asemenea, întreaga instalaţie electrică a fost protejată cu pelicule rezistente la acidul sulfuric.

La sfîrşitul anului trecut s-a produs, pentru prima dată pe cale industrială apă oxigenată cu o puritate de 99,6%.

Din anul 1946, an în care s-a realizat o apă oxigenată de 90% prin distilare fracţionată, nu s-au mai putut aduce îmbunătăţiri acestui procedeu, pentru mărirea concentraţiei. Obţinerea apei oxigenate de 99,6% s-a realizat prin cristalizarea fracţionată.

O nouă instalaţie de carbonat de bariu cu o producţie de 7 500 t/an a fost recent pusă în funcţiune. Intreaga producţie va fi folosită atît în industria lacurilor şi vopselelor ca atare pentru aditivi sau sub formă de citrat de bariu, cît şi în industria materialelor refractare.

Din producţia totală anuală de alcool etilic din S.U.A. 74% se obţine prin sinteză, iar restul de 26% prin fermentaţie. Pentru anii următori se apreciază totuşi că fabricaţia alcoolului etilic prin fermentaţie va continua să se menţină datorită numai eforturilor depuse de industria zahărului de a livra industriei fermentative melase capabile să dea un randament ridicat în alcool, la un preţ de revenire foarte coborît.

Pe lîngă instalaţiile de fabricare a superfosfatului se construiesc instalaţii de fabricare a acidului fluorhidric în capacităţi ce ating în unele cazuri o producţie de 14 000 t acid fluorhidric pe an. Cea mai mare parte a acidului fluorhidric produs este folosită la fluorurarea apei. Cererea crescîndă de acid fluorhidric se datoreşte faptului că, sub formă de soluţie, acidul fluorhidric se manipulează uşor în operaţiile de fluorurare a apei.

Glicerina se fabrică în momentul de faţă, pe scară industrială printr-un nou procedeu care foloseşte ca materii prime acroleină şi apa oxigenată.

Deşi pînă în momentul de faţă instalaţiile experimentale de fabricarea aluminei din argilă nu şi-au dovedit încă rentabilitatea economică, această problemă nu numai că nu a fost părăsită, dar i se acordă o atenţie din ce în ce mai mare.

Astfel se explică faptul că pe lîngă instalaţiile existente se construiesc altele noi, de capacitate mai mare, fără totuşi ca rentabilitatea economică să justifice din plin aceste investiţii.

O instalaţie de electroliză a clorurii de sodiu cu o producţie de 50 t/zi hidroxid de sodiu este în curs de montare. Costul acestei electrolize este apreciat la 30 000 000 lei.

La instalaţiile de obţinerea aluminiului se observă o tendinţă generală de mărire a capacităţii lor de producţie. Astfel la una din fabricile existente, o investiţie de aproximativ 1 800 000 lei duce la o creştere a capacităţii de producţie de 1 400 t/an în timp ce la o altă întreprindere, o investiţie de 450 000 000 lei duce la o creştere a capacităţii de producţie cu 150 000 t/an aluminiu brut.

Producţia de mase plastice şi răşini sintetice într-o ţară puternic industrializată se repartizează pe sortimente, după cum urmează:

mase plastice pe bază de celuloză	4,5%
răşini vinilice	17,4%
răşini pe bază de stiren	16,3%
răşini fenolice	14,7%
răşini de uree-melamină	9,0%
răşini alchidice	15,4%
răşini pe bază de poliesteri	15,4%
alte tipuri	7,3%
	100,0%

Pentru producţia de polietilenă, într-una din ţările industrializate, se prevede o creştere de 2,5 ori în anul 1960 faţă de anul 1955. Această producţie va fi asigurată în anul 1960 numai în proporţie de 34% prin procedeul Ziegler, restul de 66% urmînd a fi asigurat tot de vechile procedee care necesită presiuni înalte. Creşterea paralelă a producţiei prin cele două procedee se datoreşte faptului că în acest mod se realizează o gamă mult mai variată de produse în care ambele procedee contribuie şi se completează reciproc.

Din producţia actuală a polietilenei, 35,5% este prelucrat sub formă de foi şi plăci, 4,2% sub formă de flacoane şi tuburi, 10,5% sub formă de pelicule, 17,7% sub formă de obiecte presate, 13,3% sub formă de conducte, 11,8% pentru inductria electrotehnică şi 7% în diferite alte scopuri.

In anul 1941 s-a constatat că produsul rezultat prin condensarea acidului tereftalic cu glicolul se transformă uşor în fire cu proprietăţi interesante. Pus în fabricaţie, după 10 ani, sub numele de Dacron sau Terilenă, din acest material s-au produs în 1953, 16 000 t, iar pentru 1960 se prevede o producţie de 68 000 t.

Materiile prime folosite sînt acidul tereftalic obţinut prin oxidarea paraxilenului din petrol cu acid azotic şi glicolul obţinut din etilenă rezultată în procesul de cracare.

Terilena se poate fila atît în fibră continuă avînd aspectul mătasei, cît şi în fibră discontinuă semănînd cu lîna. Rezistenţele mecanice sînt excelente, iar în ceea ce priveşte absorbţia apei, terilena reţine cel mai puţin dintre toate fibrele cunoscute.

Fibrele de terilenă sînt foarte rezistente la acţiunea acizilor concentraţi reci şi acizilor diluaţi calzi. Ele rezistă, de asemenea, la soluţii alcaline reci, dar cele calde le atacă. Agenţii oxidanţi folosiţi curent în industria textilă, solvenţii, căldura şi lumina, nu au o acţiune destructivă asupra fibrelor de terilenă. Vopsirea lor nu se poate face decît cu coloranţi dispersaţi sub 100°C, la presiune. Nefiind atacate nici de bacterii, nici de insecte, fibrele de terilenă pot intra în proporţii mari în ţesături care prezintă o excelentă stabilitate dimensională. Dacă sînt călcate la cald, stofele din terilenă îşi păstrează forma chiar dacă ulterior sînt spălate de mai multe ori. Ele prezintă însă dezavantajul că în timpul purtării se încarcă uşor cu electricitate statică ceea ce face ca să reţină cu uşurinţă praful.

In amestec cu lîna, ele intră în proporţie de minimum 55% ducînd la o stofă neşifonabilă, iar în amestec cu viscoza se obţin excelente ţesături pentru rochii, impermiabile etc. Din terilenă se fac şi ţesături pentru mobile şi perdele, acestea din urmă avînd avantajul că nu sînt deteriorate de razele solare. In industria chimică, ţesăturile din terilenă sînt folosite la filtrare, iar

în industria electrotehnică ca izolatori de calitate superioară. Datorită transparenţei mari, terilena sub formă de filme începe să fie întrebuinţată în industria fotografică.

Din punct de vedere economic, dintre toate fibrele întîlnite pînă acum pentru înlocuirea lînei, terilena prezintă maximum de calităţi favorabile şi minimum de inconveniente. Cel mai mare avantaj al terilenei este că ea se produce integral din produse petrolifere ieftine şi disponibile în cantităţi uriaşe.

Intr-una din ţările cu industrie chimică dezvoltată, producţia de terilenă ocupa în anul 1953-7,27% din producţia totală de fibre sintetice, iar în 1960 se prevede că ea va reprezenta 15,2% din producţia totală de fibre sintetice.

Una din cele mai mari fabrici de acid sulfuric din lume, se află în curs de construcţie şi are o capacitate zilnică de 500 t monohidrat. Această instalaţie care foloseşte ca materie primă pirita îşi va da întreaga producţie instalaţiilor de preparare a minereurilor de uraniu.

Deşi fabricaţia industrială a detergenţilor sintetici a apărut în anul 1938, o creştere spectaculoasă a producţiei lor ca înlocuitori ai săpunu ilor a apărut abia după cel de al doilea război mondial. Pe plan mondial, politica de economisire a grăsimilor naturale, vegetale şi animale, se ilustrează prin următoarele cifre de producţie din 1955 :

Producţia mondială de agenţi de spălare pe bază de grăsimi naturale a atins 5 milioane tone, iar aceea a detergenţilor de sinteză 1,5 milioane tone. In această ultimă cifră nu se includ agenţii de înmuiere, de albire, prafurile de spălare pentru duşumele etc, care constituie, de asemenea, un tonaj important.

Este interesant faptul că în unele ţări producţia de detergenţi sintetici nu numai că a atins-o pe cea de săpunuri pe bază de materii prime naturale, dar a şi depăşit-o chiar de pe acum ; această tendinţă prezintă, după aprecierile specialiştilor, un aspect de generalizare, mai ales în ţările care dispun de petrol întrucît baza principală de materii prime pentru detergenţi o constituie produsele petrolifere.

Grupele mai importante de detergenţi sînt următoarele :

a) produse de condensare care iau naştere din acizi graş ;

b) alcooli graşi sulfonaţi sau sulfaţi alchil de sodiu primari obţinuţi prin hidrogenarea acizilor graşi, urmată de esterificare cu acid sulfuric concentrat sau acid clorsulfonic şi neutralizarea, respectiv saponificarea, cu hidroxid de sodiu ;

c) esteri ai acizilor graşi cu glicerină ;

d) produse de condensare ai etilenoxidului cu alcooli sau acizi graşi sau cu alcooli cu molecule mari cum ar fi, de exemplu, deşeurile nesaturate rezultate de la sinteza benzinei, sau alcoolul octodecilic ;

e) acilalchili sulfonaţi obţinuţi prin condensarea naftalinei cu una sau mai multe molecule de alcool izopropilic sau izobutilic şi acid sulfuric urmată de saponificarea cu alcalii sau prin condensarea propilenei de la cracare cu benzen, tratare cu acid sulfuric urmată de saponificare cu hidroxid de sodiu. O a treia metodă constă din prelucrarea directă a fracţiunilor petrolifere :

f) produse alchil sulfonate de sodiu obţinute prin tratarea dodecanului cu SO_2 şi Cl_2 la lumină ultravioletă, urmată de saponificare cu mersolat.

Aceste produse se pot obţine, de asemenea, şi prin cracarea termică a parafinei, condensarea acidului sulfuric la olefina corespunzătoare şi saponificarea cu hidroxid de sodiu.

Fabricarea detergenţilor economiseşte în momentul de faţă circa 500 000 t grăsimi naturale, iar în viitor se va prevedea o înlocuire continuă a acestora în agenţii de spălare cu detergenţi sintetici.

DIN ACTIVITATEA A. S. I. T

In cadrul Secţiei de Chimie — Comisia de îngrăşăminte minerale, de pe lîngă Consiliul Central ASIT, a avut loc prezentarea studiului : „Dezagregarea fosfaţilor bruţi cu acid azotic pentru obţinerea unei îngrăşăminţ complex pe bază de azot, fosfor şi microîngrăşăminţ". Studiul a fost efectuat de către colectivul de studii şi cercetări azot de la IPROCHIM format din tov. conf. ing. Ulise Corina, ing. Tonca Eugenia şi ing. Covrig Ion.

La prezentarea acestui studiu au participat specialişti din cadrul Ministerului Industriei Chimice, ICECHIM, IPROCHIM Academia R.P.R. — I.C.A.R., Ministerul Agriculturii şi Silviculturii.

In introducere, lucrarea a cuprins o descriere sumară a procedeelor moderne de fabricare a îngrăşămintelor complexe arătîndu-se avantajele şi dezavantajele lor. Pentru lucrările de laborator s-a ales următoarea schemă : dezagregarea fosfaţilor bruţi cu acid azotic, neutralizarea cu amoniac a soluţiilor obţinute la dezagregare, stabilizarea produsului prin trecerea azotatului de calciu sub formă de carbonat de calciu cu ajutorul bioxidului de carbon şi uscarea pastei obţinute la neutralizare în scopul obţinerii unui produs de tip „nitrofos".

Lucrarea a stabilit parametrii optimi pentru fazele de mai sus. Au fost descrise rezultatele experimentării obţinute la fiecare fază în parte.

Lucrarea constituie o bază pentru realizarea la noi în ţară a îngrăşămintelor complexe cu azot, fosfor şi microîngrăşăminte.

„REVISTA DE CHIMIE", organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R. P. R. • Redacţia : Bucureşti str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon : 3.57.28 şi 4.66.68. • Administraţia şi Casieria Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin • Revista este editată de „ASIT" • Abonamentele se primesc la toate oficiile poştale, de la oraşe şi sate prin factorii poştali, la secţiile raionale de Difuzare a Presei şi la *sediul redacţiei din str. Ioan Ghica nr. 3.*

Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual ; • Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri lei 30 anual ; • Preţul unui exemplar 5 lei.

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

CĂTRE CITITORI

IN VEDEREA îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii, chimiştii şi tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare, lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţămîntului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate pe industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propuneri de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini dactilografiate la 2 rînduri.

2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie, maximum 12 pagini dactilografiate la 2 rînduri.

3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

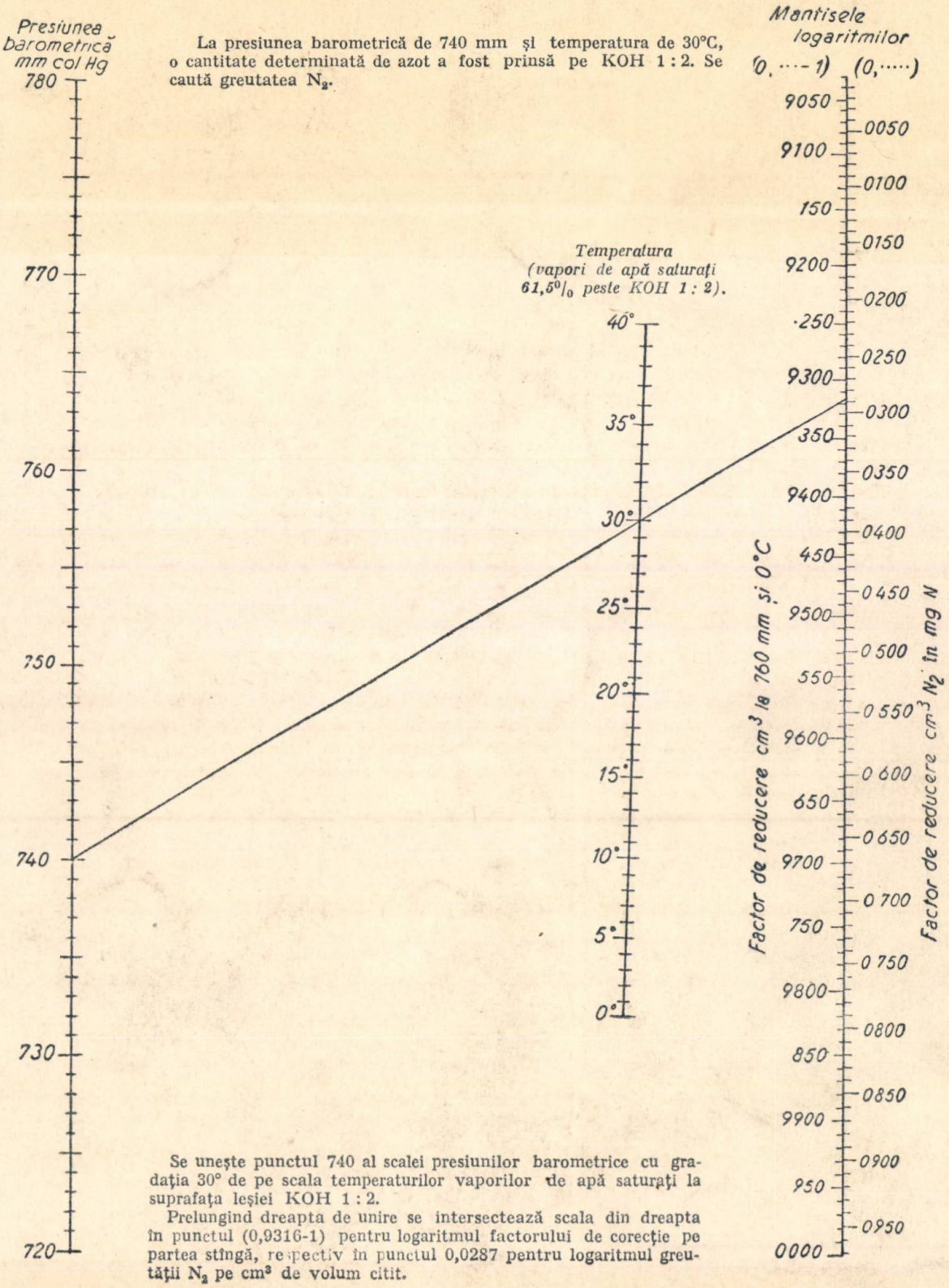
4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: Str. Ion Ghica nr. 3, etaj. I, telefon 4.66.68.

Nomogramă pentru determinarea gazvolumetrică a azotului

La presiunea barometrică de 740 mm şi temperatura de 30°C, o cantitate determinată de azot a fost prinsă pe KOH 1 : 2. Se caută greutatea N_2.



Se uneşte punctul 740 al scalei presiunilor barometrice cu graduaţia 30° de pe scala temperaturilor vaporilor de apă saturaţi la suprafaţa leşiei KOH 1 : 2.

Prelungind dreapta de unire se intersectează scala din dreapta în punctul (0,9316-1) pentru logaritmul factorului de corecţie pe partea stîngă, respectiv în punctul 0,0287 pentru logaritmul greutăţii N_2 pe cm^3 de volum citit.

C. 207. Intreprinderea Poligrafică 3. Bucureşti

LEI 5

KAT

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

REFERATIVA

Institut. de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI
OBMEN - CSERE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - ОБМЕНА

4

1956

SUMAR

Pag.

I. Drimuş şi *J. Camil:* Efectele substanţelor radioactive şi ale radiaţiilor ionizante asupra organismului 193
M. Esayan: Metoda de calcul a coloanelor de hipersorbţie 198
E. Haim: Geometria polimerilor înalţi . 206
I. Chicoş: Metode pentru purificarea clorurii de aluminiu 214
S. Apostolache: Studiu asupra factorilor care influenţează condensarea ciclocetonelor cu benzaldehida 216
I. Pitiş: Metodă şi aparatură pentru determinarea caracteristicilor suspensiilor din apele de alimentare şi reziduale 222
V. Ionescu: Progrese în tehnologia insecticidului 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexaclorciclohexan . . . 229

LABORATOR

R. Petcov: Metodă colorimetrică pentru determinarea oxizilor de azot în instalaţiile de fabricarea acidului sulfuric şi acidului azotic 233

PROTECŢIA MUNCII

M. Pascu: Tehnica securităţii la fabricarea acidului sulfuric 239
DOCUMENTARE 243
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 252
CRONICA 255
DIN ACTIVITATEA A.S.I.T. 257

SOMMAIRE

Page

I. Drimuş et *J. Camil:* Les éffects des substances radioactives et des radiations ionisantes sur l'organisme 193
M. Esayan: Une méthode pour calculer les colonnes d'hypersorbtion 198
E. Haim: La géometrie des hauts polymères 206
I. Chicoş: Méthodes pour la purification de de la chlorure d'aluminium 214
S. Apostolache: Etude sur les facteurs qui influencent la condensation des cyclocétones avec la benzaldehyde 216
I. Pitiş: Méthode et appareteje pour la détérmination des caractéristiques dans les eaux d'alimentation et résiduelles . . . 222
V. Ionescu; Progrès dans la technologie de l'insecticide 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorcyclohexane 229

LABORATOIRE

R. Petcov: Méthode colorimetrique pour la détermination des oxydes d'azote dans les instalations pour la fabrication de l'acide sulfurique et l'acide nitrique 233

PROTECTION DU TRAVAIL

M. Pascu: Technique de la sécurité dans la fabrication de l'acide sulfurique 239
DOCUMENTATION 243
NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 252
CHRONIQUE 255
DE L'ACTIVITÉ A.S.I.T. 257

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

И. Дримуш и *Ж. Камил:* Влияние радиоактивных веществ и ионизирующих облучений на организм 193
М. Эсаян: Метод расчета гиперсорбционных колонн 198
Е. Хаим: Геометрия высших полимеров . . 206
И. Кикош: Способы очистки хлористого алюминия 214
С. Апостолаке: Исследование факторов влияющих на конденсацию циклокетонов с бензальдегидом 216
И. Питиш: Метод и аппаратура для определения характеристики взвесей в питающих и сбрасываемых водах 222
В. Ионеску: Достижения в технологии инсектицида 1, 2, 3, 4, 5, 6 — гексахлорциклогексан 229

ЛАБОРАТОРИЯ

Р. Петков: Колориметрический метод определения окисей азота на установках для выработки серной и азотной кислоты . . 233

ОХРАНА ТРУДА

М. Паску: Техника безопасности на производстве серной кислоты 239
ДОКУМЕНТАЦИЯ 243
ЭКОНОМИКА И ПРОИЗВОДСТВО ВО ВСЕМ МИРЕ 252
ХРОНИКА 255
ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ А.С.И.Т. 257

INHALT

Seite

I. Drimuş u. *J. Camil:* Die Wirkungen der radioaktiven Substanzen und der ionisanten Ausstrahlungen auf den Organismus . . . 193
M. Esayan: Eine Methode zur Hyperabsorbtionskolonnenberechnung 198
E. Haim: Die Geometrie der Hochpolymeren 206
I. Chicoş: Reinigungsmethoden des Aluminiumchlorids 214
S. Apostolache: Studium über die Faktoren welche die Kondensierung der Cycloketone mit dem Benzaldehyd beeinflussen . . . 216
I. Pitiş: Die Methode und Apparatur für die Bestimmung der Charakteristiken der Aufschlämmungen in den Kläranlagen der Speiwasser und Abwasser 222
V. Ionescu: Fortschritte in der Technologie des Insektentöters 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexaclorcyclohexans 229

LABORATORIUM

R. Petcov: Kolorimetrische Methode für die Bestimmung der Stickstoffoxyde in den Anlagen der Schwefelsäure und Salpetersäureherstellung 233

ARBEITSSCHUTZ

M. Pascu: Schutztechnik bei der Schwefelsäureherstellung 239
DOKUMENTIERUNG 243
OEKONOMISCHE UND INDUSTRIELLE NOTEN AUS ALLER WELT 252
CHRONIK 255
AUS DER A.S.I.T.-TAETIGKEIT 257

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VII N-rul 4 APRILIE 1956

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

PROBLEME NUCLEARE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

EFECTELE SUBSTANȚELOR RADIOACTIVE ȘI ALE RADIAȚIILOR IONIZANTE ASUPRA ORGANISMULUI

Conf. I. DRIMUȘ și *ing. J. CAMIL*

1. Introducere

Radiațiile ionizante și substanțele radioactive, descoperite cu circa 60 de ani în urmă, erau studiate și folosite la început de un număr limitat de fizicieni și medici. In urma progreselor rapide înregistrate în ultimii cincisprezece ani, utilizarea lor s-a răspîndit în cele mai variate domenii ale științelor experimentale și ale industriei.

Intre cele două războaie mondiale, substanțele radioactive și radiațiile ionizante se întrebuințau în radiodiagnostic, în radioterapia cancerului, în radiografia industrială și la fabricarea vopselelor luminescente radioactive.

Incepînd din 1945, domeniile de utilizare s-au lărgit în mod considerabil.

După o statistică a Biroului Internațional al Muncii din Geneva, numărul izotopilor radioactivi folosiți în practică a crescut între 1948 și 1954 de șapte ori. In 1948 industria utiliza 2%, iar în 1954 11% din totalitatea izotopilor produși (restul se utilizează în special în medicină și laboratoare de cercetări).

Mai jos sînt descrise cele mai importante întrebuințări actuale ale izotopilor radioactivi (respectiv ale radiațiilor pe care le emit).

1. Controlul radiografic al pieselor metalice, ceramice sau al maselor plastice, în vederea identificării defectelor de turnare, presare, sudare etc.

2. Fabricarea vopselelor luminescente radioactive.

3. Controlul fabricațiilor prin determinarea continuă a grosimilor, densității, vitezei de scurgere a fluidelor, nivelului lichidelor în recipientele sub presiune, numărarea obiectelor care trec cu o bandă rulantă etc.

4. Fabricarea preparatelor care conțin elemente trasoare (atomi marcați) și care servesc pentru studiul intim al unor fenomene fizice, chimice sau biologice.

5. Radiațiile ionizante se utilizează pe o scară din ce în ce mai largă pentru sterilizarea medicamentelor și conservelor alimentare.

6. In decursul manipulării unor substanțe dielectrice se acumulează în acestea sarcini de electricitate statică, uneori așa de mari încît lucrătorii sînt expuși electrocutării. De asemenea, din cauza scînteielor electrice se pot produce incendii. Poloniul, taliul sau stronțiul radioactiv descarcă la pămînt aceste sarcini prin ionizarea aerului.

7. Puternice surse de radiații (mai ales ^{60}Co) se utilizează pentru promovarea reacțiilor chimice și pentru iradierea maselor plastice, în vederea schimbării proprietăților lor.

In timpul fabricării combustibililor nucleari, a prelucrării cenușilor radioactive, a preparării izotopilor radioactivi în pila nucleară, precum și în cazurile amintite mai sus, manipulanții pot fi supuși iradierii sau contaminării cu particule radioactive, care au acțiune nocivă asupra organismului.

2. Proprietățile generale ale radiațiilor ionizante. Acțiunea asupra organismului

Prin radiații ionizante se înțeleg radiațiile care eliberează electronii legați de atomii electric neutri și lasă, în trecerea lor, ioni încărcați pozitiv.

Radiațiile ionizante cel mai des întîlnite în industrie sau lucrări de laborator sînt razele X, razele gama, razele beta, particulele alfa și, în mai mică măsură, neutronii.

Deși se cunosc destul de bine efectele vătămătoare pe care radiațiile le au asupra organismelor vii, mecanismul exact al acestor efecte este încă departe de a fi complet stabilit, în ciuda cercetărilor asidue efectuate în acest sens.

Pare totuși probabil că prin ionizare se formează radicali instabili, ca $H^{\cdot}$ și OH' în lichidele tisulare și că acești radicali instabili exercită

o puternică acțiune de oxido-reducere asupra substanțelor biologice din mediul intern. Modificările chimice antrenează apoi modificări fiziologice și patologice. Tipul leziunii celulare produse depinde desigur de un număr de factori, de exemplu de natura țesutului iradiat, de aranjamentul particular al moleculelor în cauză, de densitatea ionică, de durata expunerii, etc.

Printre vătămările ce pot fi aduse țesuturilor vii, se enumeră: inhibiția mitozei, suspendarea funcțiilor celulare, urmată de o reactivare parțială exagerată; proliferarea malignă; inhibiția enzimelor celulelor precum și perturbarea funcțiunii normale a țesuturilor, cu evoluție rapidă și fatală.

Organele cele mai expuse acțiunii vătămătoare a radiațiilor sînt pielea, organele hematopoetice, gonadele și ochii.

Intre țesuturile mai sensibile la radiații se menționează: țesutul limfoid, măduva osoasă, epiteliul mucoasei intestinale și epiteliul glandelor sexuale. Mușchii, nervii și glandele sînt relativ insensibile.

Acțiunea vătămătoare a radiațiilor depinde în primul rînd de cantitatea de radiații. Unitatea de măsură pentru cantitatea de radiații este roentgenul (r).

Roentgenul este cantitatea de raze X sau γ care asociate cu 0,001293 g aer produc în aer ioni ce transportă o cantitate de electricitate egală cu o unitate C.G.S.

Pentru alte radiații decît razele X sau γ se folosește unitatea denumită echivalentul fizic al roentgenului (r.e.p.). Aceasta este doza radiologică ce dă loc la aceeași absorbție de energie în țesuturi ca și un roentgen de raze X sau γ.

Considerînd că o celulă oarecare din organism are un volum de $10^3\ \mu^3$ și în acest volum se găsesc 10^{14} atomi, în cazul cînd celula va fi iradiată cu 500 roentgeni, numărul total de ioni va fi de aproximativ 10^6, adică aproximativ un ion la 100 milioane de atomi neionizați. Deși numărul relativ de ioni este mic, numărul absolut este suficient de mare pentru a produce moartea celulei. [1].

Efectele radiobiotice pot fi grupate în două categorii principale:

1) cele care rezultă din absorbirea pe cale externă a razelor X, a razelor „gama" sau a neutronilor (radiații penetrante), precum și radiațiilor mai puțin penetrante (razele „beta" și corpusculele „alfa");

2) cele care rezultă dintr-o iradiere internă, în urma introducerii în organism a substanțelor radioactive emițătoare de raze „alfa", „beta" sau chiar „gama".

Indiferent de acțiunea externă sau internă, îmbolnăvirile provocate de radiațiile ionizante sînt de două feluri: acute și cronice.

Imbolnăvirile acute provin în urma acțiunii unor doze puternice de radiații și erau necunoscute pînă în epoca bombei atomice. Primele observații s-au făcut asupra a doi lucrători de la uzina din Los Alamos unde se fabricau bombe atomice.

Observațiile asupra îmbolnăvirilor acute au fost completate pe victimele exploziilor de la Hiroșima și Nagasaki.

După cîteva ore de la iradiere apar tulburări digestive, senzație de greață și slăbiciune. După alte cîteva ore aceste simptome dispar. După o perioadă latentă de cîteva ore sau cîteva zile, tulburările de mai sus reapar fiind însoțite de îmbolnăviri infecțioase, hemoragii, căderea părului și schimbări profunde în sînge. Perioada latentă este cu atît mai scurtă, cu cît iradierea a fost mai puternică.

Imbolnăvirile cronice apar în urma iradierii repetate cu doze mai mici. Aceste îmbolnăviri pot fi locale (în special la degete sau la ochi) ori generale (anemie și alte boli ale sîngelui).

Nu sînt încă destul de concludente proprietățile cumulative ale radiațiilor.

S-a constatat că pot apărea leziuni periculoase chiar la doze relativ mici (de ordinul cîtorva zeci de roentgeni) dacă întreaga doză este absorbită într-un timp relativ scurt. Pare însă dovedit că organismul tolerează fără pericol apreciabil, o iradiere de mai multe sute de roentgeni dacă iradierea are loc în doze mici și într-un timp îndelungat. Ar fi greu de precizat astăzi care este doza maximă de radiații pe care o poate prelua organismul fără periclitarea sănătății, în decursul mai multor ani sau chiar în decursul întregei vieți. Din această cauză, legiuirile în vigoare au fixat limite de „siguranță" mult mai mici decît cele reale.

Astfel, respectînd cu strictețe doza maximă admisă, personalul din laboratoarele de radiochimie este bine protejat.

In tabela 1 sînt enumerate repercusiunile probabile ale iradiației externe datorite unei doze puternice de raze X sau γ asupra întregului corp, durata de expunere fiind scurtă.

Tabela 1

Doze acute de iradiere cu raze *X* sau γ

Doza acută (în r)	Efecte probabile
0—25	Nici o leziune aparentă
25—50	Modificări hematologice posibile, fără leziuni importante
50—100	Modificări ale globulelor sanguine, semne de leziuni, fără incapacitate
100—200	Leziuni; incapacitate posibilă
200—400	Incapacitate și leziuni sigure; evoluție letală posibilă
400	Evoluție letală în 50% din cazuri
Peste 600	Evoluție letală în 100% din cazuri

In ceea ce privește iradierea continuă, însă cu doze mici, Ministerul Sănătății din U.R.S.S. a stabilit o doză maximă de 0,05 roentgeni pe zi respectiv 0,3 roentgeni pe săptămînă.

In cazul cînd în încăperile de lucru există posibilitatea depăşirii acestei doze, atunci ziua de lucru va fi scurtată în mod corespunzător.

Toate măsurile preventive din Uniunea Sovietică (protecţie, durata zilei de lucru, etc) sînt elaborate astfel încît să nu se depăşească doza maximă de 0,05 r/zi.

In tabela 2 sînt redate concentraţiile maxime admise în U.R.S.S. pentru cîţiva izotopi radioactivi (sub formă de gaze sau aerosoli) în atmosfera locului de muncă.

Tabela 2

Elementul	Conc. maximă admisă (curie/l)*)	Elementul	Conc. maximă admisă (curie/l)
^{226}Ra	1.10^{-14}	^{32}P	1.10^{-10}
^{222}Rn	1.10^{-11}	$^{137}Cs \rightarrow ^{137}Ba$	5.10^{-10}
$^{90}Sr \rightarrow ^{90}Y$	1.10^{-12}	^{110}Ag	5.10^{-10}
^{131}I	5.10^{-12}	^{14}C	5.10^{-9}
^{89}Sr	1.10^{-11}	^{56}Mn	1.10^{-9}
^{45}Ca	5.10^{-11}	^{35}S	5.10^{-9}
$^{140}Ba \rightarrow ^{140}La$	5.10^{-11}	^{24}Na	5.10^{-9}

In alte ţări, doza maximă de 0,3 roentgeni pe săptămînă este admisă numai pentru organele mai sensibile (ochi, organe hematopoetice) în timp ce pentru mîini se admit 0,6 roentgeni pe săptămînă.

In cazul iradierii interne (în urma contaminării corpului cu substanţe radioactive) efectul radiaţiei β şi α este mult mai important decît al radiaţiei γ. Intr-adevăr, efectul biologic fiind proporţional cu densitatea ionilor, radiaţia α este pe departe cea mai dăunătoare tabela 3).

Izotopii radioactivi pătrund în organism pe calea obişnuită de pătrundere a otrăvurilor (prin aparatul digestiv sau respirator, prin piele, răni sau arsuri).

Pătrunderea prin aparatul respirator este mult mai periculoasă decît prin aparatul digestiv. In primul caz produsele nocive rămîn fixate în plămîni şi se elimină foarte greu, după ce au străbătut o cale lungă prin diferite organe. In cel de al doilea caz adesea produsele radioactive (de exemplu cele insolubile) nici nu sînt resorbite de pereţii intestinului, ci se elimină în scurt timp.

Unii izotopi ca ^{24}Na sau ^{14}C se răspîndesc în toate ţesuturile, în mod uniform. Alţi izotopi se fixează în mod preferenţial în anumite organe. Astfel ^{140}Ba, ^{89}Sr şi Ra se depun în oase.

Izotopii cu viaţă scurtă sînt mult mai puţin periculoşi ca cei cu viaţă lungă, la activitate iniţială egală. (De ex. ^{215}Ac are perioade de înjumătăţire 2×10^{-3} secunde, iar ^{14}C de 5000 ani).

*) Curie = cantitatea de element radioactiv care suferă $3{,}6 \times 10^{10}$ dezintegrări atomice pe secundă, corespunzînd la 1 g de radiu.

Cantitatea totală de izotopi pătrunsă în organism se exprimă în curie. Un curie este radioactivitatea corespunzătoare unui gram de radiu.

Valorile dozei maxim admisibile în interiorul corpului au fost fixate pentru 96 de izotopi radioactivi; pentru radium, de ex, s-a stabilit o doză de 0,1 micrograme *); limitele maxime admisibile pentru ceilalţi izotopi radioactivi au fost calculate în ipoteza că doza biologică medie de radiaţie ionizantă echivalentă cu 0,3 rad/săptămînă **), nu trebuie să fie depăşită în organul unde se produce concentraţia maximă [3].

De mare importanţă este viteza de eliminare naturală a izotopilor din organism. De ex. sodiul radioactiv se elimină foarte repede împreună cu sodiul obişnuit, în timp ce stronţiul radioactiv rămîne fixat în oase, alături de calciul obişnuit, timp îndelungat. Radiul introdus pe cale bucală se elimină repede în cea mai mare parte. Dar o cantitate mică din doza introdusă se fixează temeinic. Produsul fixat se elimină extrem de greu, abia 0,003 % pe zi. Astfel pentru a elimina jumătate din cantitatea bine fixată trebuie să treacă 45 ani.

Substanţele radioactive depuse în oase atacă în special măduva osoasă.

Intre efectele tardive ale contaminării organismului cu izotopi menţionăm :

1) acţiunea cancerigenă ;
2) sterilizarea ;
3) moartea prematură.

Acţiunea cancerigenă este cunoscută din primii ani. Toate radiaţiile ionizante pot produce tumori maligne. Aceste tumori se formează de obicei după iradieri repetate în acelaşi loc.

Era frecvent cancerul la plămîni între minerii care lucrau în minele de minereuri radioactive.

In privinţa acţiunii radiaţiilor asupra glandelor sexuale, s-a stabilit, pe baza experienţelor efectuate pe zeci de mii de animale că radiaţiile au o acţiune cumulativă asupra ovarelor, ducînd în mod ireversibil la sterilitate. Acţiunea asupra testiculelor este reversibilă şi cumulativă pînă la un anumit grad. Iradierea influenţează în mod nefavorabil în primul rînd spermatogeneza şi numai în mică măsură funcţia endocrină a testiculelor.

Experienţe efectuate pe animale au arătat că iradierea cu doze repetate duce la decesul prematur. Transpunînd de la animale la om şi extrapolînd în mod îndrăzneţ s-a ajuns la concluzia că o iradiere cu 150 roentgeni duce la o scurtare a vieţii omului cu 6 luni. Doza de iradiere maxim admisă de 0,3 roentgeni pe săptămînă duce la această scurtare a vieţii în circa 10 ani.

*) O concentraţie de 10^{-12} curie/litru de radon măsurat în aerul expirat de un muncitor care a trăit într-o atmosferă normală timp de 48 ore, este considerată ca indiciul unei doze mărite de radium fixat în corp.

**) 1 rad este unitatea de doză absorbită de corpul omenesc şi echivalează cu o energie de 100 erg/g.

Trebuie însă remarcat că cercetătorul lucrează numai rar într-un cîmp de radiații la limita superioară admisă, încît cazul de mai sus este cazul cel mai nefavorabil.

Mai jos sînt descrise unele proprietăți ale cîtorva radiații importante precum și acțiunea lor specifică asupra organismului.

3. Proprietățile cîtorva radiații ionizante importante

a) **Razele X.** Aceste radiații de natură electromagnetică au lungimea de undă mică (cuprinsă între 0,10 și 10 Å), se propagă cu iuțeala luminii. Se formează în tuburile catodice, betatroane, ciclotroane și alte instalații de același fel, în microscoape electronice, în lămpile de emisie, în lămpile redresoare de mare putere, precum și în lămpile catodice folosite în televizoare.

Razele X au o slabă putere ionizantă, sînt penetrante (puterea de penetrație crește cu energia radiației), se propagă în linie dreaptă și trec ușor prin materiale puțin dense. Din această cauză sursele de raze X trebuie prevăzute cu ecrane protectoare din plumb sau alt material dens.

In aer, razele X parcurg distanțe mari; astfel, un fascicol produs sub o tensiune de 200 kV la 10 mA (valori utilizate în mod curent în radiografia industrială), trebuie să parcurgă 120 m prin aer pentru ca intensitatea sa să devină inofensivă. Pentru a obține o protecție eficace în contra unei radiații X de această intensitate se utilizează un ecran de plumb gros de 4 mm.

Cînd razele X „primare" cad asupra obiectivelor materiale, are loc o emisiune de raze X „secundare". Propagarea acestora nu se mai face în fascicol „concentrat" ca a celor primare, ci se face „difuz".

Impotriva radiațiilor secundare care se propagă difuz, se prevăd pereți de protecție avînd o grosime ce se ridică pînă la 1/2 din grosimea pereților folosiți împotriva razelor X primare.

Datorită puterii penetrante, razele X pot iradia toate organele hematopoetice, provocînd tulburări în funcționarea normală a acestora. Se observă anemie (scăderea numărului de globule roșii) și granulopenie (scăderea procentului de globule albe polimorfonucleare); de asemenea, se pot produce hemoragii interne, în urma scăderii numărului de plachete sanguine. Țesutul limfoid este și el atacat — fapt care se traduce prin limfopenie (scăderea procesului limfocitelor).

Asupra pielii, razele X dau leziuni grave, ce se pot canceriza. Pielea devine la început roșiatică, apoi lucioasă, iritabilă, uscată și întinsă (își pierde încrețiturile); apar vezicule, negi și ulcerații canceroase, care se vindecă foarte greu.

Printre alte efecte cunoscute în urma expunerii la raze X, se enumeră și radiodermitele, hiperpigmentația, ștergerea amprentelor digitale, epilația. Se poate produce, de asemenea, cataractă (opacifierea cristalinului).

In sfîrșit, țesuturile suferă în genere un proces de degenerescență și de îmbătrînire.

Expunerea acută sau prelungită a organelor genitale provoacă tulburări care pot merge pînă la o sterilitate temporară sau definitivă.

b) **Razele gama.** Sînt tot de natură electromagnetică, mai penetrante decît razele X, datorită lungimilor de undă mai mici (0,001...0,1 Å).

In general, izotopii radioactivi (^{60}Co, ^{129}Ir, ^{24}Na, ^{171}J etc) ca și produșii dezintegrării elementelor radioactive naturale (U, Th, Ac) emit raze gama. Aceste radiații, care rezultă în urma transformărilor ce au loc în special în nucleu, sînt emise împreună cu raze alfa sau beta.

Puterea de penetrație depinde de energia pe care o posedă; radiația este absorbită după o relație exponențială. Razele gama de energie mică (raze „moi") pot fi oprite de pereți din plumb avînd grosimea pînă la 12 mm, pe cînd razele cu energie mare (raze „dure") pot traversa pereți de mai mulți cm grosime.

Ca și razele X, razele gama se propagă în linie dreaptă, străbat distanțe mari în aer și dau naștere la radiații secundare difuze, periculoase.

Acțiunea asupra corpului omenesc este asemănătoare acțiunii razelor X.

c) **Razele beta.** Razele beta constituite din electroni cu viteze mari (pînă la 90% din viteza luminii), iau naștere prin dezintegrarea substanțelor radioactive.

Puterea ionizantă este mai mare decît a razelor X, dar mai scăzută decît a particulelor alfa.

Puterea penetrantă este mult mai mică decît cea a razelor gama de aceiași energie (vezi tabela 3). In general puterea penetrantă nu depășește cîțiva metri în aer, 1 cm în țesuturile organismului omenesc sau 1 mm în majoritatea metalelor obișnuite.

Tabela 3

Puterea de penetrare și de ionizare a radiațiilor cu energia de 2 MeV

Tipul radiației	Lungimea parcursului în aer, metri	Puterea de ionizare
Particula α . . .	0,01	6000
Particula β . . .	10	6
Cuanta γ	cca 600	0,1

Razele beta sînt emise uneori singure, alteori împreună cu raze gama.

Pentru a pătrunde prin stratul bazal al epidermei și a vătăma țesuturile aflate dincolo de acest strat, este necesară o energie mai mare de 0,07 MeV a razelor beta (energie obișnuită pentru utilizările practice). Provoacă arsuri

cutanee (greu vindecabile şi foarte sensibile după vindecare), radiodermite, fisuri ungveale şi cutanate, negi. In cazuri grave se poate ivi cancerul pielii.

De asemenea, provoacă inflamări ale conjunctivei şi chiar cataracte.

In interiorul organismului provoacă diverse leziuni ale ţesuturilor şi alterări ale globulelor sanguine.

d) **Particulele alfa.** Sînt nuclee de heliu cu dublă sarcină pozitivă (He^{2+}), animate de iuţeli mai mici decît a razelor beta de aceeaşi energie. Ele sînt emise de unele elemente radioactive preparate (de ex. plutoniul) şi de elementele radioactive naturale (Ra, Rn, Po, Th).

Particulele alfa se propagă rectiliniu în aer şi ţesuturi, provocînd o ionizare puternică pe parcurs.

Puterea penetrantă este foarte scăzută (sînt oprite de o foaie groasă de hîrtie).

Acţiunea biologică este limitată şi se exercită numai în imediata apropiere a sursei. In cazul pătrunderii în organism a substanţelor radioactive (sub formă de gaze, vapori, ceaţă sau pulberi) ce emit particule alfa, ele prezintă pericol, provocînd leziuni foarte puternice, datorită ionizării intense concentrate asupra unui volum mic de ţesut. Iradierea locală exagerată produsă în acest fel poate creşte probabilitatea neoformaţiilor maligne peste 10 sau 20 ani.

Radiumul, un emiţător puternic de raze alfa, are tendinţa să se acumuleze şi să se fixeze pe oase. Aci particulele alfa exercită o inhibiţie a mitozei ce are loc în măduva osoasă şi provoacă deci anemie şi slăbirea rezistenţei organismului la infecţii. Totodată se observă şi apariţia anumitor tipuri de celule sanguine anormale. Asupra oaselor, particulele alfa aduc modificări periculoase, putînd da naştere la radioosteite sau sarcome osteogene.

Prin inhalarea substanţelor emiţătoare de particule alfa, se poate provoca şi un cancer al plămînului.

S-a arătat că în general, activitatea biologică a zecilor de izotopi radioactivi variază foarte mult în funcţie de modul de pătrundere şi eliminare din organism, în funcţie de cantitatea absorbită, în funcţie de solubilitate, de tipul dezintegrării, de energia particulelor, de perioadele de înjumătăţire etc.

Izotopii aflaţi în organism iradiază în mod continuu ţesăturile, pe cînd radiaţiile primite pe cale externă nu acţionează decît cu intermitenţă.

Mai trebuie menţionată şi acţiunea toxică obişnuită (în afară de acţiunea radioactivă) a izotopilor introduşi în organism.

In stadiul actual se poate afirma că munca cu izotopii radioactivi nu este mai periculoasă decît aceea în anumite fabricaţii chimice curente (de exemplu fabricarea explozivilor, a acidului cianhidric etc) sau ca munca în laboratoare bacteriologice.

Pericolele inerente muncii cu substanţe radioactive pot fi total eliminate prin respectarea strictă a regulelor de protecţia muncii.

Bibliografie

[1] *Genaud P.*: Protecţia împotriva elementelor radioactive Paris, 1950, Moscova, 1954.
[2] *Letavet A.A.*: Igiena muncii în lucrările cu radiaţiile ionizante, Raport nr. 8/P/689 ţinut la Conferinţa internaţională pentru utilizările paşnice ale energiei atomice Geneva, 1955.
[3] ***: Recomandările Comisiei Internaţionale de Protecţie Radiologică, British Jurnal of Radiology, mai, 1955.
[4] ***: Materiale expuse la Conferinţa internaţională pentru utilizarea în scopuri paşnice a energiei atomice, Geneva, august 1955.

★

ВЛИЯНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИОНИЗИРУЮЩИХ ОБЛУЧЕНИЙ НА ОРГАНИЗМ

В статье отмечается в общих чертах влияние ионизирующего облучения на организм.

Приводятся основные свойства ионизирующих облучений, имеющих особое значение для сотрудников радио-химических лабораторий (лучи X, γ, β, α), причем для каждого из них указывается соответствующее вредное действие на организм человека.

★

DIE WIRKUNGEN DER RADIOAKTIVEN STOFFE UND DER IONISIERTEN AUSSTRAHLUNGEN AUF DEN ORGANISMUS

Im veröffentlichten Artikel werden einige allgemeine Erscheinungen der ionisierten Ausstrahlungswirkungen auf den Organismus erörtert.

Es werden gleichfalls einige Haupteigenschaften der — besonders für Laborchemiker der Radiochemie — wichtigen ionisierten Ausstrahlungen wiedergegeben (X, γ, β, α Strahlen) und gleichzeitig für jede einzelne die schädliche Wirkung hervorgehoben, welche sie auf den menschlichen Organismus ausüben.

METODA DE CALCUL A COLOANELOR DE HIPERSORBȚIE

Ing. MARIANA ESAYAN

Separarea amestecurilor de gaze prin metoda clasică a adsorbției simple este limitată din punct de vedere al eficacității separării, de volatilitatea relativă de adsorbție a componenților de separat și de presiunile parțiale ale acestora în amestecul inițial. Pentru un amestec dat de gaze, puritatea fazei adsorbite pe adsorbantul cu care amestecul este pus în contact, nu poate depăși o valoare maximă impusă de selectivitatea adsorbantului și compoziția amestecului de gaze.

Hipersorbția înlătură bariera pusă unei separări înaintate a componenților de adsorbția simplă, cu ajutorul unei succesiuni de adsorbții, în care faza gazoasă din adsorbția precedentă vine în contact cu faza adsorbită din adsorbția următoare; în consecință, faza adsorbită se îmbogățește treptat în component greu volatil, iar faza gazoasă în component ușor volatil. Separarea după această schemă se efectuează într-o coloană cu funcționare continuă, în care faza adsorbită pe cărbune se mișcă de sus în jos, în sens invers sensului de curgere al fazei gazoase (reflux).

După cum se poate constata din cele de mai sus, mecanismul intim al procesului de hipersorbție este de aceeași esență cu mecanismul procesului de rectificare. Hipersorbția stă față de adsorbția simplă, în același raport ca rectificarea față de distilarea simplă.

Pornind de la ideea asemănării care există între cele două procese, s-a elaborat o metodă de calcul a coloanelor de hipersorbție, care are la bază metoda grafică de calcul a coloanelor de rectificare.

Amestecuri binare

Să definim întîi cîteva noțiuni de bază referitoare la adsorbția amestecurilor.

Capacitate de adsorbție. Se numește capacitate de adsorbție a unui adsorbant față de un adsorbat, cantitatea de adsorbat reținută de 1 g adsorbant, la o presiune și o temperatură dată. Această definiție este valabilă în cazul cînd adsorbatul este format dintr-un singur component. Pentru un adsorbat format din doi componenți, capacitatea de adsorbție depinde și de compoziția adsorbatului. Cantitățile reținute din fiecare component sînt mai mici decît cele corespunzătoare izotermei de adsorbție a componenților puri, la aceiași presiune parțială, pentru că se produc interferențe ale capacităților de adsorbție a celor doi componenți.

Capacitatea de adsorbție față de un amestec de gaze se poate calcula, dacă se cunoaște capacitatea de adsorbție față de componenții amestecului în stare pură [1].

Se notează:

N_A, N_B numărul de moli din componentul A, respectiv B, adsorbiți din amestec;

N'_A, N'_B numărul de moli din componentul A, respectiv B, adsorbiți în stare pură.

Reprezentînd grafic $N_A = f(N_B)$ se obține o dreaptă care taie axele de coordonate în punctele N'_A și N'_B.

Ecuația acestei drepte este:

$$\frac{N_A}{N'_A} + \frac{N_B}{N'_B} = 1. \qquad (1)$$

Valorile obținute din calcul pe baza relației empirice (1) reprezintă deviații de maximum 6% față de valorile experimentale, ceea ce se consideră mulțumitor.

Volatilitatea relativă de adsorbție. Termenul este folosit pentru a compara adsorbabilitatea a două gaze. Volatilitatea relativă de adsorbție este raportul:

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A x_B}{x_A y_B} \qquad (2)$$

unde:

α_{AB} este volatilitatea relativă de adsorbție a componentului A față de componentul B;

y_A y_B — fracția molară în faza gazoasă a componentului A respectiv B;

x_A, x_B — fracția molară în faza adsorbită a componentului A, respectiv B.

Volatilitatea relativă de adsorbție se poate considera practic constantă în raport cu compoziția. Această afirmație s-a verificat prin confruntarea curbelor x,y construite prin calcul pe baza unei valori constante a volatilității relative (deduse dintr-un punct experimental) cu curbele x,y experimentale. Valorile y pentru un x dat prezintă erori de maximum 5% față de valoarea experimentală, în 80% din cazuri [1].

Diagrame caracteristice. Mărimile care caracterizează adsorbția amestecurilor de gaze, sînt :

a — cantitatea adsorbită pe g de adsorbant $\frac{\text{mol adsorbat}}{\text{g adsorbant}}$;

p — presiunea, mm Hg;

t — temperatura, °C;

x_A, x_B — concentrația componentului A și B în faza adsorbită — fracție molară;

y_A, y_B — concentrația componentului A și B în faza gazoasă — fracție molară.

Diagrama de adsorbție. Diagrama reprezintă grafic relația dintre compoziția fazei gazoase (y) respectiv compoziția fazei adsorbite (x) și cantitatea de amestec adsorbită (a).

In abscisă se ia concentrația componentului mai puțin adsorbabil (x și y) exprimat în fracție molară. In ordonată se ia cantitatea de amestec adsorbită a. Se obțin două curbe reprezentative pentru fază gazoasă, respectiv pentru faza adsorbită, care se unesc în punctele $x_A = 1$, $y_A = 1$ și $x_B = 1$, $y_B = 1$, care reprezintă componenții puri. Cantitățile adsorbite în aceste puncte au o valoare egală cu capacitatea de adsorbție față de componenții A și B puri.

Diagrama de echilibru. Diagrama reprezintă grafic relația dintre compoziția fazei gazoase y și compoziția fazei adsorbite x la echilibru. In abscisa și ordonata diagramei se ia compoziția componentului mai puțin adsorbabil din amestec.

Construirea diagramelor de adsorbție și de echilibru. Diagramele de adsorbție și de echilibru pot fi determinate experimental. La o temperatură dată și o presiune totală dată, se analizează faza adsorbită, care este în echilibru cu un gaz de o anumită compoziție. Această determinare permite și măsurarea cantității adsorbite. Datele obținute experimental se transpun în diagrama de adsorbție, sau cea de echilibru.

Pe bază de calcul, construcția celor două diagrame pornește de la izotermele de adsorbție ale componenților puri și parcurge următoarele etape :

1. Se calculează numărul de moli adsorbiți din amestec, N_A și N_B, pe baza ecuației (1), N'_A și N'_B fiind cunoscut din izotermele de adsorbție ale componenților puri.

2. Se calculează izoterma de adsorbție a amestecului, respectiv numărul total de moli adsorbiți, N_t.

3. Din N_A, N_B și N_t se deduce compoziția fazei adsorbite $x_A = N_A/N_t$ și $x_B = N_B/N_t = 1 - x_A$, care corespunde la fiecare capacitate de adsorbție.

4. Compoziția fazei gazoase y în echilibru cu fiecare compoziție a fazei adsorbite x se calculează pe baza constantei volatilității relative de adsorbție, în raport cu compoziția, dintr-o valoare a volatilității relative α provenită dintr-o determinare experimentală.

Exemplu numeric

Să se construiască diagrama de adsorbție și diagrama de echilibru pentru sistemul etilenă — propan — cărbune activ, la presiunea atmosferică și 20°C.

Se cunoaște din izotermele de adsorbție ale C_2H_4 respectiv C_3H_8 puri :

$a_{C_2H_4} = 3{,}5$ mmol/g la $p = 760$ mm Hg și $t = 20$°C

$a_{C_3H_8} = 4{,}5$ mmol/g la $p = 760$ mm Hg și $t = 20$°C.

Dintr-o determinare experimentală la $x = 0{,}5$ se cunoaște $\alpha_{C_2H_4-C_3H_8} = 13$.

Se notează $C_2H_4 = A$ și $C_3H_8 = B$.

Diagrama de adsorbție și cele două diagrame de echilibru (calculată și experimentală) sînt reprezentate în fig. 1 și 2.

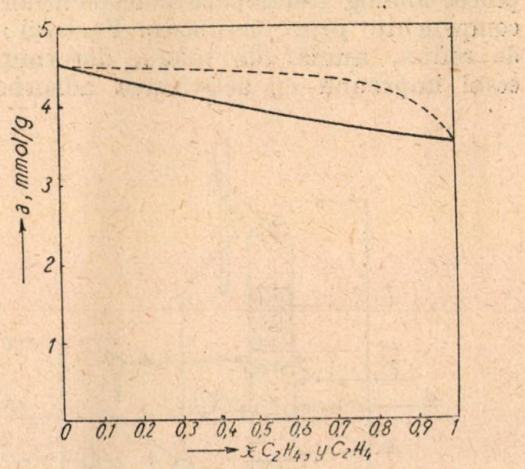


Fig. 1. Diagrama de adsorbție pentru sistemul etilenă-propan-cărbune activ.

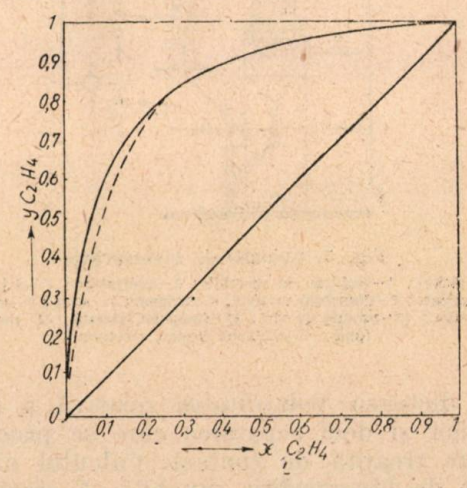


Fig. 2. Diagrama de echilibru pentru sistemul etilenă-propan-cărbune activ.

$\frac{N_A}{N'_A}$	$\frac{N_B}{N'_B}$	N_A mmol/g	N_B mmol/g	N_t mmol/g	x_A	y_A calc.	y_A exper.	Δy %
0	1,0	0	4,5	4,5	0	0	0	0
0,1	0,9	0,35	4,05	4,4	0,0795	0,529	0,45	+17,5
0,2	0,8	0,7	3,60	4,3	0,1630	0,715	0,65	+10
0,3	0,7	1,05	3,15	4,2	0,25	0,812	0,80	+ 1,5
0,4	0,6	1,40	2,70	4,1	0,342	0,87	0,87	0
0,5	0,5	1,75	2,25	4	0,437	0,91	0,91	0
0,6	0,4	2,10	1,80	3,9	0,538	0,94	0,94	0
0,7	0,3	2,45	1,35	3,8	0,645	0,96	0,96	0
0,8	0,2	2,80	0,90	3,7	0,757	0,975	0,98	− 0,5
0,9	0,1	3,15	0,45	3,6	0,875	0,99	0,99	0
1,0	0	3,5	0	3,5	1,00	1	1	0

Calculul tehnologic al instalației de hipersorbție

Singura informație din literatură, referitoare la acest subiect, indică în linii mari drumul care trebuie urmat.

„Separarea hidrocarburilor de cărbuni activi este un proces de fracționare care realizează punerea în contact în contracurent a componenților hidrocarbonați în două faze, într-un proces analog fracționării amestecurilor multicomponente prin rectificare. Factorii: indice de reflux, număr de talere, determină procesul împreună cu activitatea adsorbantului,

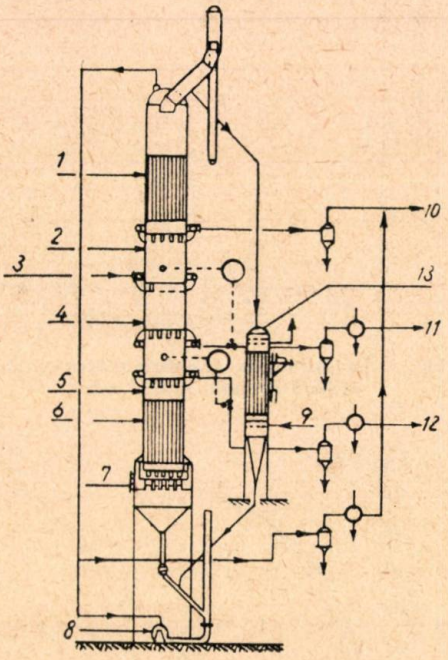


Fig. 3. Coloană de hipersorbție:
1 — răcitor; *2* — secțiune de adsorbție; *3* — alimentare; *4* — secțiune de rectificare; *5* — desorbție cu abur; *6* — stripper; *7* — abur; *8* — suflantă; *9* — abur; *10* — produs de vîrf; *11* — fracțiune laterală; *12* — produs de fund; *13* — coloană pentru reactivare.

care dictează volatilitatea relativă a componenților și deci separarea care se produce în fiecare treaptă de contact. Calculul unei coloane de hipersorbție capabile să efectueze o anumită separare, se reduce la un calcul analog celui folosit la fracționarea multicomponentă, în cazul unui reflux molar variabil și cu variabila suplimentară a schimbării volatilității relative a componenților pe fiecare taler, în funcție de cantitatea și compoziția fazei adsorbite. Rezultalele acestor calcule sînt în întregime analoage celor obținute la rectificare, și pentru fiecare separare există un reflux minim și un număr minim de talere, fără de care separarea nu este posibilă" [2].

In cele ce urmează s-a mers pe drumul trasat în acest citat de literatură, aducîndu-se pentru început două simplificări, care apreciem că ușurează mult rezolvarea problemei, fără a afecta serios corectitudinea rezultatelor. Este vorba de:

1. Ipoteza că refluxul molar este constant în lungul coloanei.

2. Ipoteza constanței volatilității relative de adsorbție. Avem indicații de literatură [1] că această ipoteză conduce în 80% din cazuri la erori de 5% față de valoarea reală. Inainte de a trece la analiza funcționării coloanei de hipersorbție continue, considerăm necesar să descriem schema și modul de funcționare al acestei coloane (fig. 3).

Coloana de hipersorbție este formată din două secțiuni:

a) secțiunea superioară sau de adsorbție;

b) secțiunea inferioară sau de rectificare.

Aceste secțiuni sînt asamblate pentru a forma o coloană cilindrică verticală, prevăzută cu un răcitor în partea superioară și stripper în partea inferioară. Un sistem de gaz-lift circulă adsorbantul de la bază la vîrful coloanei. Intre cele două secțiuni se face alimentarea coloanei cu amestec de separat. In secțiunea superioară se elimină componentul greu din amestecul de gaze (coloana de epuizare), iar în secțiunea inferioară, se îmbogățește faza adsorbită în component greu (coloana de concentrare). Coloana este umplută cu cărbune activ, care se mișcă continuu în jos în coloană. Circulația este controlată prin viteza de admisie a cărbunelui de la baza coloanei, în sistemul de gaz-lift, care întoarce cărbunele în circuit, în partea superioară a coloanei.

Cărbunele, răcit înainte de a intra în secțiunea de adsorbție, într-un schimbător de căldură plasat în vîrful coloanei, străbate secțiunea de adsorbție în contracurent cu gazul de alimentare. Componenții ușori, neadsorbiți, sînt scoși din coloană în partea superioară a secțiunii de adsorbție, sub răcitorul de cărbune. Fluxul de cărbune care a depășit nivelul alimentării și care este saturat în raport cu gazul de alimentare, coboară mai departe spre secțiunea de rectificare, unde vine în contact cu refluxul de componenți grei, puși în libertate în stripperul de la baza coloanei.

Acest reflux serveşte la dislocuirea componenţilor uşori, care contaminează faza adsorbită. Cărbunele coboară mai departe în zona stripperului, unde componenţii grei adsorbiţi pe el, sînt puşi în libertate şi parţial întorşi în coloană sub formă de reflux, parţial scoşi din coloană sub formă de produs de fund. In fig. 3 se arată construcţia unei coloane de hipersorbţie continuă.

Analiza funcţionării coloanei de hipersorbţie continuă. Considerăm o coloană de hipersobţie care efectuiază separarea unui amestec binar. Analiza matematică a funcţionării acestei coloane fiind complicată, s-a elaborat o metodă grafică care foloseşte diagrama de echilibru.

Notaţii:

n	— numărul talerului în secţiunea de rectificare;
n'	— numărul talerului în secţiunea de adsorbţie;
y_n	— compoziţia gazului pe talerul n;
x_n	— compoziţia fazei adsorbite pe talerul n;
F	— debitul de gaz de alimentare;
y_f	— compoziţia amestecului de gaz de alimentare;
P	— debitul fracţiunii uşoare evacuate în partea superioară a coloanei;
y_p	— compoziţia fracţiunii uşoare evacuate în partea superioară a coloanei;
W	— debitul fracţiunii grele evacuate în partea inferioară a coloanei;
y_w	— compoziţia fracţiunii grele;
L	— debitul de reflux în secţiunea de rectificare;
$L' = L + F$	— debitul de reflux în secţiunea de adsorbţie;
$R = L/W$	— indice de reflux în secţiunea de rectificare;
$R' = (L + F)/W$	— indice de refux în secţiunea de adsorbţie;
A	— debitul fazei adsorbite prin coloană.

Liniile de operaţie reprezintă grafic relaţia care există între gazul şi faza adsorbită între două talere vecine. In cele ce urmează ne propunem să găsim ecuaţiile liniilor de operaţie în secţiunea de adsorbţie şi secţiunea de rectificare.

Secţiunea de rectificare. Bilanţul total de materiale în secţiunea de rectificare se exprimă prin relaţia:

$$A = L + W = RW + W \tag{3}$$

şi pentru $W = 1$

$$A = R + 1. \tag{4}$$

Ecuaţia bilanţului parţial scris pentru componentul uşor pe talerul n al acestei secţiuni, este:

$$Ax_n = Ry_{n+1} + y_w. \tag{5}$$

Din ecuaţiile (4) şi (5) rezultă ecuaţia liniei de operaţie în secţiunea de rectificare:

$$x_n = \frac{R}{R+1} y_{n+1} + \frac{1}{R+1} y_w. \tag{6}$$

Dreapta reprezentată prin ecuaţia (6) trece prin punctul $x_n = y_w$, ceea ce rezultă atunci cînd se scrie bilanţul de materiale pe talerul inferior al coloanei, adică pentru $y_{n+1} = y_w$.

$$y_{n+1} = y_w \tag{7}$$

$$x_n = \frac{R}{R+1} y_w + \frac{1}{R+1} y_w \tag{8}$$

$$x_n = \left(\frac{R}{R+1} + \frac{1}{R+1}\right) y_w \tag{9}$$

$$x_n = y_w \tag{10}$$

Din punct de vedere al interpretării fizice a fenomenului, rezultatul era de prevăzut, dat fiind că gazul produs la partea inferioară a coloanei provine din adsorbţia cărbunelui de pe ultimul taler, şi deci compoziţia lui este identică cu a fazei adsorbite.

Panta dreptei reprezentate prin ecuaţia (6), este:

$$\frac{R}{R+1} \tag{11}$$

iar abscisa la origine:

$$x_0 = \frac{1}{R+1} y_w. \tag{12}$$

Secţiunea de adsorbţie. Bilanţul total de material în secţiunea de adsorbţie se exprimă prin relaţia:

$$R' = A + P \tag{13}$$

sau pentru componentul volatil:

$$R' y_{n'+1} = Ax_{n'} + Py_P. \tag{14}$$

Pentru talerul de alimentare al coloanei se poate scrie următorul bilanţ de materiale:

$$R' = F + R. \tag{15}$$

Ecuaţia bilanţului pe întreaga coloană este:

$$F = P + W = P + 1 \tag{16}$$

sau pentru componentul volatil:

$$Fy_f = Py_P + y_w. \tag{17}$$

Inlocuind în ecuaţia (14) valoarea A care rezultă din ecuaţia (13) şi valoarea P din ecuaţia (16), se obţine ecuaţia liniei de operaţie în secţiunea de adsorbţie:

$$y_{n'+1} = \frac{R+1}{F+R} x_{n'} + \frac{F-1}{F+R} y_P. \tag{18}$$

Scriind bilanţul pentru talerul superior se obţine:

$$y_1 = y_P \tag{19}$$

$$y_P = \frac{R+1}{F+R} x_0 + \frac{F-1}{F+R} y_P \tag{20}$$

$$y_P\left(1 - \frac{F-1}{F+R}\right) = \frac{R+1}{F+R} x_0 \tag{21}$$

de unde rezultă :

$$y_P = x_0. \tag{22}$$

Deci, dreapta de operație pentru secțiunea de adsorbție trece prin punctul de coordonate $x = y_P$, așezat pe diagonală.

Panta dreptei reprezentată prin ecuația (18) este :

$$\frac{R+1}{F+R} \tag{23}$$

iar ordonata la origine :

$$y_0 = \frac{F-1}{F+R} y_P. \tag{24}$$

Intersecția celor două drepte de operație s-a calculat în cele ce urmează, simplificînd ecuațiile celor două linii de operație, prin introducerea următoarelor notații :

$$A = \frac{R}{R+1}, \quad B = \frac{y_W}{R+1}, \quad A' = \frac{R+1}{F+R},$$

$$B' = \frac{F-1}{F+R} y_P.$$

Ecuațiile (6) și (18) devin :

$$x_n = A y_{n+1} + B \tag{25}$$

$$y_{n+1} = A' x_n + B. \tag{26}$$

Inlocuind x_n din ecuația (25) în ecuația (26) se obține :

$$y_{n+1} = A'(A y_{n+1} + B) + B'$$

$$y_{n+1}(1 - AA') = A'B + B'$$

$$y_{n+1} = \frac{A'B + B'}{1 - AA'},$$

sau după înlocuirea cu adevăratele semnificații a lui A, B, B', A' :

$$y_{n+1} = \frac{y_W + (F-1) y_P}{F}. \tag{27}$$

Prin identificarea ecuației (27) cu ecuația (17) se obține :

$$y_{n+1} = y_f. \tag{28}$$

Deci, punctul de intersecție al celor două linii se găsește pe o dreaptă paralelă la axa x-lor, cu ordonată egală cu y_f.

După cum s-a spus mai sus, ecuațiile liniilor de operație permit determinarea concentrației fazei adsorbite respectiv gazoase de pe un taler, în funcție de concentrația fazei gazoase, respectiv adsorbite de pe talerul vecin. Pe de altă parte, curba de echilibru leagă concentrația fazei adsorbite de concentrația fazei gazoase de pe același taler. Folosind deci curba de echilibru, împreună cu liniile de operație, se pot calcula din aproape în aproape concentrațiile pe fiecare taler de separare.

Pentru aceasta trebuie cunoscute toate elementele necesare construirii liniilor de operație, și anume : compoziția gazului de alimentare, a produsului de vîrf și a produsului de fund precum și indicile de reflux și raportul debitului de alimentare către debitul de produs de fund.

Din determinarea concentrației fazei gazoase și fazei adsorbite, din taler în taler, rezultă numărul teoretic de talere necesar pentru a efectua separarea în condițiile prescrise.

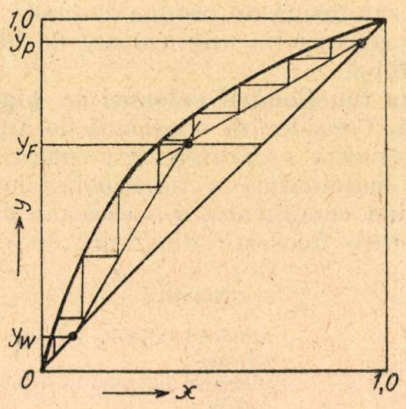


Fig. 4. Determinarea numărului de talere teoretice.

Problema se reduce la următoarea construcție grafică :

— Se trasează pe aceiași diagramă, curba de echilibru și cele două linii de operații (folosind două din caracteristicile acestor linii — panta, abscisa respectivă ordonata la origine sau intersecția cu diagonala diagramei).

— Se fixează pe ordonată punctele cunoscute y_W, y_F, y_P.

Pornind de la punctul $x = y_P$ de pe diagonală se duc orizontale și verticale între dreapta de epuizare și curba de echilibru, pînă cînd se depășește y_F. Se continuă trasarea orizontalelor și a verticalelor, între dreapta de concentrare și curba de echilibru, pînă cînd se depășește y_W. Numărul total de orizontale reprezintă numărul de talere teoretice necesar în întreaga coloană. După cum se vede, construcția permite și determinarea separată a numărului de talere necesar în secțiunea de adsorbție (epuizare) și secțiunea de rectificare (concentrare).

Refluxul. Analizînd ecuațiile (6) și (18) se poate constata că atît în cazul liniei de operație pentru secțiunea de adsorbție, cît și în cazul liniei de operație pentru secțiunea de rectificare, singura mărime care determină panta este indicele de reflux. La diferite valori ale refluxului, liniile de operație au diferite înclinări. Aceste înclinări nu sînt indiferente din punct de vedere al efectului separării prin hipersorbție. Separarea este posibilă numai pentru acele valori ale indicelui de reflux, care conduc la linii de operație, care se intersectează înăuntrul domeniului cuprins între curba de echilibru și diagonală.

După cum s-a arătat mai înainte, intersecția celor două linii se face pe dreapta $y = y_F$.

Limitele între care variază poziția punctului de intersecție pe această dreaptă sînt deci caracterizate prin $x = y_F$ și $x = x_F$.

Să examinăm valoarea indicelui de reflux în ambele cazuri, pentru a stabili limitele între care poate, la rîndul lui, să oscileze.

1. *Intersecția liniilor de operație în punctul de coordonate* $x = y_f$, $y = y_f$. Cele două linii de operații se confundă cu diagonala diagramei de echilibru. Abscisa la origine a liniei de operație în secțiunea de rectificare este 0, deci din expresia (12) rezultă $R = \infty$, ceea ce echivalează cu întoarcerea întregei cantități de produs de fund în coloană, sub formă de reflux — reflux total.

2. *Intersecția liniilor de operație în punctul de coordonate* $x = x_f$, $y = y_f$. Valoarea refluxului reprezintă în acest caz valoarea minimă fără de care separarea nu mai este posibilă. Calculul refluxului minim se deduce punînd condiția ca linia de operație pentru secțiunea de rectificare să treacă prin punctul x_F, y_F. Panta dreptei de concentrare devine în acest caz:

$$\frac{R_{min}}{R_{min}+1} = \frac{x_f - y_w}{y_f - x_f} \tag{29}$$

de aci rezultă:

$$R_{min} = \frac{x_f - y_w}{y_f - x_f}. \tag{30}$$

Grafic valoarea refluxului minim se poate deduce prin măsurarea abscisei la origine, a dreptei care trece prin punctele (y_w, y_w) și (x_f, y_f) și înlocuirea acestei valori în expresia abscisei la origine ecuația (12).

$$B_0 = \frac{y_w}{R_{min}+1} \tag{31}$$

$$R_{min} = \frac{y_w - B_0}{B_0} \tag{32}$$

unde B_0 — abscisa la origine a dreptei care trece prin punctele (y_w, y_w) și (x_f, y_f).

Corelația între mărimea refluxului și numărul de talere. In cazul refluxului total, numărul de talere teoretice necesar pentru separare este minim.

In cazul refluxului minim, numărul de talere teoretice, pentru separare este infinit.

Valoarea reală a refluxului trebuie să se plaseze între aceste două extreme, pentru a conduce la o valoare acceptabilă a numărului de talere.

Amestecuri multicomponente. Pentru amestecuri multicomponente s-a ales metoda în trepte „din taler în taler", care are avamtajul că permite calculul compoziției gazului și a fazei adsorbite pe oricare taler al coloanei.

Notații

F — debit molar alimentare;
P — debit molar produs de vîrf;
W — debit molar produs de fund;
x — compoziția fazei adsorbite, fracție molară;
y — compoziția fazei gazoase, fracție molară;
$A, B, C \ldots N$ — indici referitori la componenții A, B, $C \ldots N$, enumărați în ordinea descreșterii volatilității;
F, P, W — indici referitori la alimentare, produs de vîrf, produs de fund;

$\alpha_A = \frac{y_A}{x_A}\frac{x_A}{y_A} = 1$ — volatilitatea relativă a componentului A în raport cu A;

$\alpha_B = \frac{y_A}{x_A}\frac{x_B}{y_B}$ — volatilitatea relativă a componentului A în raport cu B;

$\alpha_N = \frac{y_A}{x_A}\frac{x_N}{y_N}$ — volatilitatea relativă a componentului A în raport cu N.

Mersul calculului. In problemele de acest fel sînt cunoscute următoarele mărimi: F, P, W, $y_{AP}, y_{BP}, \ldots, y_{NP}, y_{AF}, y_{BF}, \ldots, y_{NF}$ și $y_{AW}, y_{BW}, \ldots, y_{NW}$. Aceste mărimi sau sînt date ca atare, sau rezultă simplu din scrierea bilanțului total de materiale și a bilanțurilor parțiale pentru fiecare component pe întreaga coloană

$$F = P + N \tag{33}$$

$$Fy_{AF} = Py_{AP} + Wy_{AW} \tag{34}$$

$$Fy_{BF} = Py_{BP} + Wy_{BW} \tag{35}$$

$$\vdots$$

$$Fy_{NF} = Py_{NP} + Wy_{NW} \tag{36}$$

Calculul pornește de la primul taler al coloanei de hipersorbție, de pe care se culege produsul de vîrf. Se calculează compoziția fazei adsorbite, în echilibru cu gazul de vîrf.

Prin intermediul ecuației liniei de operație în secțiunea de adsorbție, care leagă compoziția fazei adsorbite de pe un taler de compoziția fazei gazoase de pe talerul inferior, se calculează din compoziția fazei adsorbite pe primul taler, compoziția fazei gazoase pe talerul al doilea. Compoziția fazei adsorbite de pe talerul al doilea rezultă din compoziția fazei gazoase de pe talerul al doilea din legea echilibrului. Calculul se continuă în același mod, pînă ce se atinge compoziția gazului de alimentare. Mai departe, mecanismul de calcul se păstrează, cu singura deosebire că, trecînd în zona de rectificare, ecuația liniei de operație se modifică în consecință. Calculul se termină cînd se obține un gaz de compoziție apropiată

de compoziția produsului de fund. Relațiile pe care se bazează acest calcul sînt deci :

1. *Pentru calculul compoziției fazei adsorbite, în echilibru cu un gaz de compoziție cunoscută* :

$$x_A = \frac{\alpha_A y_A}{\varepsilon\alpha_y} \tag{37}$$

$$x_B = \frac{\alpha_B y_B}{\varepsilon\alpha_y} \tag{38}$$

$$\vdots$$

$$x_N = \frac{\alpha_N y_N}{\varepsilon\alpha_y} . \tag{39}$$

Calculul se bazează pe următoarea ipoteză : Volatilitatea relativă a doi componenți dintr-un amestec multicomponent este aceiași cu volatilitatea relativă într-un amestec binar al celor doi componenți [1].

Cunoscînd deci volatilitățile relative ale componentului celui mai volatil (componentul A) în raport cu ceilalți componenți — $\alpha_A, \alpha_B \ldots \alpha_N$ se obțin pentru $x_A, x_B, \ldots, x_N$, expresiile :

$$x_A = x_A \alpha_A \tag{40}$$

$$x_B = x_A \alpha_B \frac{y_B}{y_A} \tag{41}$$

$$\vdots$$

$$x_N = x_A \alpha_N \frac{y_N}{y_A} \tag{42}$$

Punînd condiția : $x_A + x_B + \ldots + x_N = 1$ (43) se obține :

$$x_A = \frac{\alpha_A y_A}{\varepsilon\alpha_y} . \tag{44}$$

In mod analog se deduc expresiile pentru $x_B, x_C, \ldots, x_N$.

2. *Pentru calculul compoziției fazei gazoase pe talerul $n+1$ din compoziția fazei adsorbite pe talerul n, în secțiunea de adsorbție.*

$$y_{An+1} = \frac{R+1}{F+R} x_{An} + \frac{F-1}{F+R} y_{AP} \tag{45}$$

$$y_{Bn+1} = \frac{R+1}{F+R} x_{Bn} + \frac{F-1}{F+R} y_{BP} \tag{46}$$

$$\vdots$$

$$y_{Nn+1} = \frac{R+1}{F+R} x_{Nn} + \frac{F-1}{F+R} y_{NP} \tag{47}$$

3. *Pentru calculul compoziției fazei gazoase pe talerul $n+1$ din compoziția fazei adsorbite pe talerul n, în secțiunea de rectificare* :

$$x_{An} = \frac{R}{R+1} y_{An+1} + \frac{1}{R+1} y_{AW} \tag{48}$$

$$\vdots$$

$$x_{Nn} = \frac{R}{R+1} y_{Nn+1} + \frac{1}{R+1} y_{NW} \tag{49}$$

Metoda descrisă nu permite determinarea refluxului minim și alegerea, pe baza acestuia, a refluxului de regim. Ea se poate aplica numai în cazul unei valori cunoscute a refluxului.

Stabilirea refluxului minim este totuși posibilă, dacă se modifică metoda în sensul următor :

Intr-o primă etapă se efectuează calculul pentru $R = \infty$. In acest caz $y_{n+1} = x_n$. Perechile de valori y_n, x_n, calculate în condițiile acestea pentru fiecare taler al coloanei și pentru fiecare component, reprezintă coordonatele curbelor de echilibru, ale diferiților componenți. Cunoașterea lor permite construirea curbei de echilibru pentru fiecare component în parte. Cu ajutorul curbelor de echilibru, se determină grafic refluxul minim, și pe baza acestuia, refluxul de regim. In acest stadiu se reia calculul din taler în taler, pentru valoarea refluxului determinat anterior. Calculul se poate efectua și grafic, pe diagrama de echilibru, la fel ca și în cazul sistemelor cu doi componenți.

Amestecuri ternare

Problemele în legătură cu separarea prin hipersorbție a amestecurilor gazoase ternare se pot rezolva grafic cu ajutorul graficului

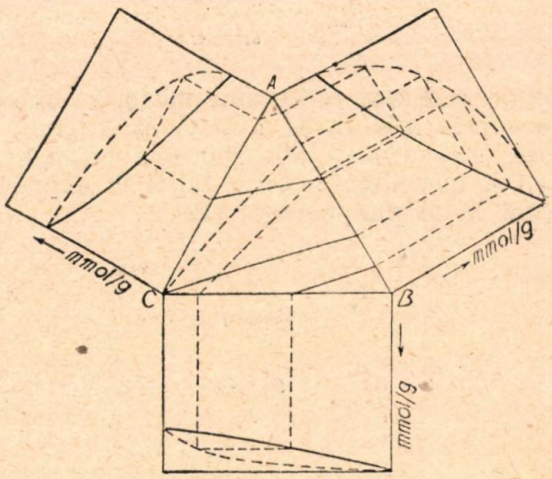


Fig. 5. Izosterele gazului și ale fazei adsorbite pentru un amestec ternar.

ternar. Intra-devăr, pe baza graficului ternar se pot corela compoziția fazei gazoase și compoziția fazei adsorbite și se poate determina numărul de talere necesar pentru a efectua o anumită separare.

Construirea graficului ternar pentru adsorbția amestecurilor ternare de gaze. Se trasează diagramele de adsorbție $[x,y = f(N)]$ pentru cele trei amestecuri binare posibile între componenții amestecului ternar. Aceste diagrame se prezintă pe fețele unei prisme care are ca

bază un triunghi echilateral. Secțiuni orizontale în această prismă reprezintă plane de capacitate de adsorbție constantă.

Aceste plane intersectează curbele fazei gazoase și fazei adsorbite de pe cele trei laturi ale prismei, în puncte reprezentative pentru compoziția gazului, respectiv a fazei adsorbite. Proiectînd aceste puncte pe laturile triunghiului echilateral de bază și unind între ele punctele corespunzătoare compoziției gazului, respectiv punctele corespunzătoare fazei adsorbite, se obțin linii de a = constant (izostere) pentru gaz, respectiv pentru faza adsorbită.

Se trasează pe suprafața triunghiului echilateral izostere pentru toate capacitățile de adsorbție cuprinse între capacitatea de adsorbție a componentului celui mai volatil și cea a componentului celui mai puțin volatil. In fig. 5 este reprezentat graficul de adsorbție pentru un amestec ternar. Liniile punctate reprezintă gazul; liniile pline faza adsorbită. Pentru o compoziție dată a gazului, compoziția fazei adsorbite care este în echilibru cu acest gaz, rezultă sau dintr-o construcție grafică, sau prin calcul [3], într-un mod analog cu stabilirea relației între compoziția vaporilor și a lichidului pe un grafic ternar de fierbere.

Calculul grafic al numărului de talere se poate face tot cu ajutorul graficului ternar. Considerăm că nu este cazul să reproducem modul de calcul, întrucît procedura este identică cu cea folosită în cazul calculului coloanelor de rectificare.

Bibliografie

[1] .*. : Ind. Eng. Chem 42, 1319—1326, 1950.
[2] *Mantell C. L.* : Adsorption, Mc. Graw Hill Book Company, New York, 1951.
[3] .*. : Manualul Inginerului Chimist, vol. I V, Ed. Tehnică, București, 1954.
[4] *Casatchin A. G.* : Procese și Aparate principale în tehnologia chimică, Ed. Tehnică, București, 1952.

★

МЕТОД РАСЧЕТА ГИПЕРСОРБЦИОННЫХ КОЛОНН

Статья рассматривает представляющую весьма важное значение проблему в связи с изысканием дешевого и доступного способа разделения газовых смесей, в которых наличие ряда низкоконцентрированных компонентов исключает по технологическим и экономическим соображениям применение других методов.

★

EINE BERECHNUNGSMETHODE DER HYPERABSORBTIONSKOLONNEN

Der Artikel wirft ein wichtiges Problem in Verbindung mit der Entdeckung eines billigen und zugänglichen Verfahrens zur Spaltung der Gasmischungen auf, in welchen einige Bestandteile in verminderter Konzentration auftreten und die Anwendung anderer Verfahren unmöglich und unökonomisch gestalten.

UNIUNEA INTERNAȚIONALĂ DE CHIMIE PURĂ ȘI APLICATĂ

In 15—16 decembrie 1955 s-a întrunit la Londra Comitetul Secțiunii Ape, Ape menajere, Ape reziduale. Comitetul a hotărît luarea în studiu a problemei: „Economia apei și problemele puse de apele reziduale".

Comitetul se va întruni la Paris în vara anului 1957, în timpul Congresului Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată, pentru a discuta rapoartele experților.

Vor fi prezentate rapoarte asupra acestei probleme din punct de vedere al următoarelor ramuri industriale: siderurgie, chimie, industria cărbunelui, hîrtiei, zahărului și galvanoplastie.

In luna mai 1956, cu prilejul Zilelor Internaționale ale Apei, Comitetul se va întruni pentru rezolvarea problemelor curente.

Programul activității viitoare a Comitetului va fi discutat la reuniunea de la Paris, în 1957.

GEOMETRIA POLIMERILOR ÎNALȚI

Ing. E. HAIM

In acest articol ne propunem de a arăta stadiul în care se află cercetarea unei probleme deosebit de importante din chimia fizică a polimerilor înalți, și care actualmente formează obiectul multor studii și cercetări care apar în literatura de specialitate.

Problema geometriei, respectiv a formei polimerilor înalți se bucură de această atenție specială, deoarece soluționarea unor probleme deosebit de importante de chimie fizică a polimerilor înalți (teoria elasticității, viscozității, etc), depinde de cunoașterea formei pe care o iau polimerii înalți.

Ne vom limita deocamdată la polimerii filiformi de tipul polietilenei, cauciucului, gutapercei, etc.

Rotația liberă

După cum știm, încă de la Van't Hoff, chimia a folosit cu mult succes principiul rotației libere în jurul legăturii simple carbon-

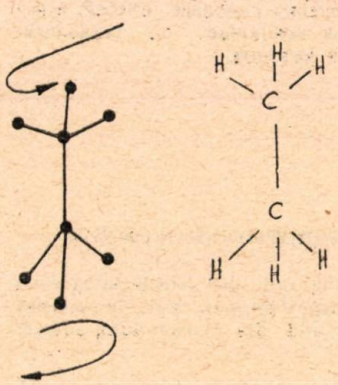


Fig. 1. Etanul cu grupele sale metilice rotindu-se

carbon, carbon-oxigen și carbon-azot. In cazul etanului, rotația în jurul legăturii carbon-carbon este reprezentată în fig. 1.

Premiza pur empirică, care a stat la baza principiului emis de Van't Hoff a primit o confirmare totală prin teoria cuantică a legăturii covalente. Concepția actuală asupra legăturii C—C de exemplu, este aceea că cei doi electroni de valență, formează un nor negativ, care înconjoară cei doi nuclei legați și care are simetrie de rotație față de linia unind cei doi nuclei — axa legăturii.

Nimic nu împiedică în acest caz rotația celor doi atomi în jurul unei axe, fiecare poziție în această rotație fiind egală în ceea ce privește energia potențială.

Odată emis acest principiu al rotației libere, macromolecula nu poate fi considerată ca ceva rigid, ci va putea avea un număr foarte mare de configurații diferite.

Pentru a preciza ideile, să considerăm mai întîi un lanț parafinic (fig. 2), fără a ne preocupa deocamdată de grupele fixate la valențele libere.

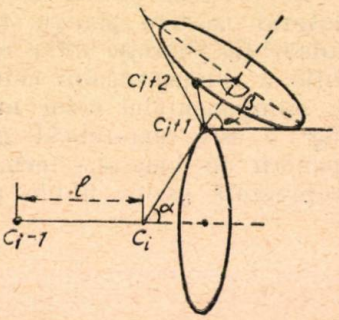


Fig. 2. Element de lanț parafinic.

Vom urmări configurația centrelor atomilor de carbon, pe care îi vom considera ca fiind puncte fără dimensiune. Ceea ce determină geometria acestor configurații, sînt cele două condiții de mai jos :

1. Distanța între 2 atomi de carbon este constantă și egală cu l (1,54 Å).

2. Unghiul α. Suplimentul unghiului de valență este constant (70°32′).

Se vede imediat că aceste două condiții dau moleculei un mare număr de grade de libertate. Astfel, de exemplu, presupunînd două legături succesive $C_{i-1}C_i$ și $C_i\,C_{i+1}$, ca avînd o poziție dată, sînt posibile toate pozițiile lui $C_{i+1}\;C_{i+2}$ pe conul de axă $C_i\,C_{i+1}$ avînd unghiul la vîrf 2α. Agitația termică face ca aceste posibilități să fie într-adevăr realizate,

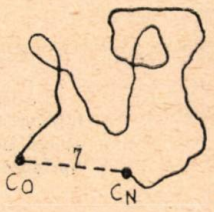


Fig. 3. Configurație în formă de ghem.

așa că lanțul în ansamblul său va lua în cursul timpului diferite configurații schimbătoare sinuoase, neregulate, în formă de ghem (fig. 3),

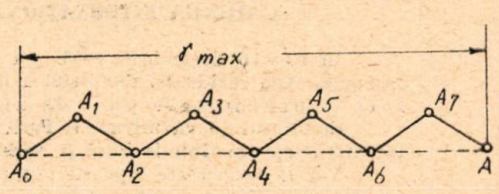


Fig. 4

mai curînd decît o formă de zig-zag planar (fig. 4). Cunoașterea completă a configurației unui lanț presupune a cunoaște la orice moment

cele 3 N coordonate ale celor N atomi de carbon. Aceasta este un ansamblu prea complicat pentru a putea fi studiat matematic şi pentru motive de simplificare, diferitele configuraţii au fost clasificate, caracterizîndu-le prin distanţe r între extremităţile lanţului. Desigur că aceasta este insuficient, cunoscînd că la o anumită valoare a lui r corespunde o infinitate de configuraţii posibile, totuşi chiar şi realizarea acestei clasificări prezintă deja dificultăţi importante.

In cazul lanţului parafinic, Eyring [1] a dat o metodă pentru a găsi valoarea medie a lui $\overline{r^2}$

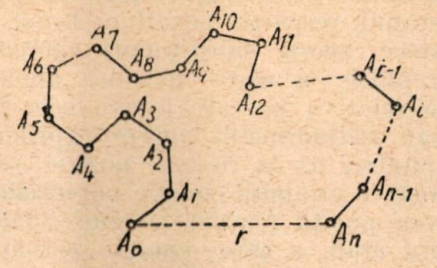


Fig. 5

în cazul lanţului din fig. 5, ajungînd la următoarea relaţie pentru rotaţia liberă :

$$\overline{r^2} = Nl^2 + 2l^2 [(N-1) \cos \alpha + (N-2) \cos^2 \alpha \ldots + \cos^{N-1} \alpha] \quad (1)$$

In cazul cînd N este mai mare, expresia de mai sus se reduce la o formă mai simplă

$$\overline{r^2} = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \quad (2)$$

arătînd că pentru un lanţ lung, media patratică a lui r, distanţa între capete, este proporţională cu rădăcina pătrată a numărului de legături.

Aplicînd această formulă în cazul lanţului parafinic, în care unghiul de valenţă este 109° 30′, deci $\alpha = 70° 30'$ şi $\cos \alpha = \frac{1}{3}$, rezultă că :

$$\sqrt{\overline{r^2}} = l\sqrt{2N}. \quad (3)$$

În afară de această valoare medie, prezintă interes a studia şi extensibilitatea maximă a lanţului parafinic.

Este evident că alungirea maximă a moleculei o prezintă zig-zagul planar (fig. 4).

Din figură rezultă pe baza unor consideraţii simple :

$$r_{max} = N\ l \cos \frac{\alpha}{2} \quad (4)$$

în care r_{max} este lungimea zig-zagului planar.

Lanţurile poliizoprenice, dubla legătură, izomerismul *cis-trans*. Desigur că metoda indicată mai sus, nu poate fi aplicată decît în cazul cînd toate legăturile şi unghiurile de valenţă sînt egale. În cazul lanţului poliizoprenic (fig. 6) legăturile simple sînt intrerupte de legături duble, existînd cîte o legătură dublă de fiecare grup de trei legături simple.

Încă de mult, chimiştii au emis ipoteza că cele două legături simple, învecinînd dubla legătură nu se rotesc, ci sînt fixate într-un plan.

Teoriile moderne au confirmat această ipoteză, dînd următoarea explicaţie, bazată pe mecanica cuantică.

La dubla legătură iau parte 4 electroni de valenţă care sînt daţi de către cei doi atomi.

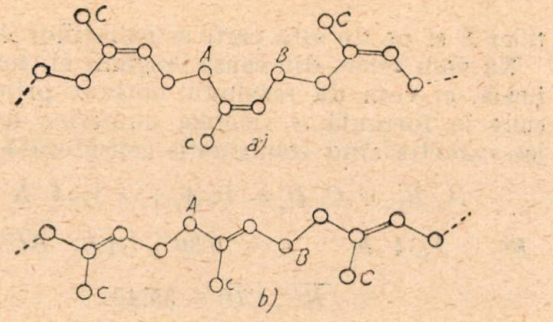


Fig. 6. Structura moleculei :
a — cauciuc ; b — gutaperca ; $A - B$ — unitate izopren ; C — grup metil.

Doi din aceşti electroni formează un nor, avînd simetrie de rotaţie în jurul axei legăturii, în timp ce ceilalţi doi formează un nor de simetrie planară a cărui plan este astfel plasat relativ la reţeaua nucleară, aşa că cele două valenţe rămase ale fiecărui carbon sînt perpendiculare la acesta, (fig. 7). Absenţa unei simetrii axiale

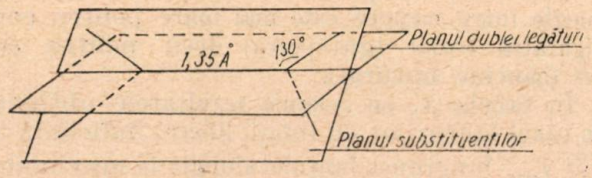


Fig. 7

are ca efect că cei doi atomi de carbon şi substituenţii lor nu se mai rotesc în jurul dublei legături, ci formează un sistem de o rigiditate considerabilă.

Wall şi Benoit, au calculat media pătratului distanţei între capete $\overline{r^2}$, atît pentru cauciucul natural, în care legăturile simple au configuraţia *cis* în raport cu dubla legătură, cît şi pentru gutaperca, care este izomerul *trans*.

Metoda lui Benoit [2] constă în următoarele : *Lanţ în cis.* Se înlocuieşte scheletul lanţului în *cis* (fig. 8, *a*) prin configuraţia din fig. 8, *b*, $A_i\ E_i\ D_i\ A_{i+1}$. Admiţînd că rotaţia în jurul lui A şi D este liberă, calculul mediei pătratice a distanţei între capete se reduce la cazul studiat anterior al lanţului alifatic, în care însă legăturile nu au toate aceeaşi lungime,

și unde, în plus, avem două unghiuri de valență diferite corespunzînd pe de o parte articula-

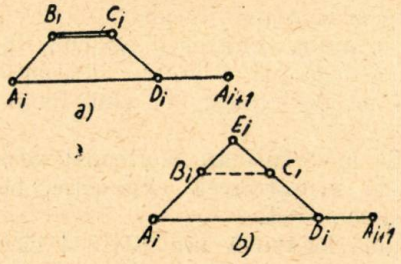


Fig. 8

țiilor E și pe de altă parte articulațiilor A și D.

Nu vom scrie, din cauza lungimii ei, formula finală, ci vom da rezultatul obținut prin înlocuire în formulă a valorilor numerice de mai jos, caracterizînd configurația considerată :

$$A_i B_i = C_i D_i = D_i A_{i+1} = 1{,}54 \text{ Å}$$

$$BC = 1{,}34 \text{ Å} \qquad \alpha = 70°30'; \ (\overline{AB}, \overline{BC}) =$$

$$= (\overline{BC}, \overline{CD}) = 55°40'$$

Se obține :

$$\overline{r^2} = 4{,}03 \ N \text{ Å}$$

sau în cazul N mare :

$$\sqrt{\overline{r^2}} = 2{,}01 \sqrt{N} \text{ Å}$$

Lanț în trans. Aplicînd aceeași metodă ca mai sus, și folosind aceleași valori numerice s-a stabilit valoarea $\sqrt{\overline{r^2}} = 2{,}90 \sqrt{N}$ Å.

Observăm că pentru un lanț dat, distanța medie între capete este mai mare pentru configurația *trans* (gutaperca) decît pentru cea *cis* (cauciuc natural).

În tabela 1, se rezumă rezultatele obținute în cazul lanțurilor cu rotații libere, indicîndu-se $\sqrt{\overline{r^2}}$, r_{max} lungimea lanțului alungit la maximum, cît și raportul $r_{max}/\sqrt{\overline{r^2}}$, care ne indică extensibilitatea potențială maximă.

Tabela 1

Tipul lanțului	$\sqrt{\overline{(r^2)}}$ Å	r_{max}	$r_{max}/\sqrt{\overline{(r^2)}}$
Lanț parafinic . . . $l = 1{,}54$ Å $\alpha = 70°30'$	$2{,}18 \ N^{\frac{1}{2}}$	$1{,}26 \ N$	$0{,}41 \ N^{\frac{1}{2}}$
Lanț poliizoprenic . . Gutaperca tip *trans* .	$2{,}90 \ N^{\frac{1}{2}}$	$1{,}27 \ N$	$0{,}44 \ N^{\frac{1}{2}}$
Cauciuc natural tip *cis*	$2{,}01 \ N^{\frac{1}{2}}$	$1{,}14 \ N$	$0{,}57 \ N^{\frac{1}{2}}$

Din tabela 1 ,se observă că cauciucul natural are o extensibilitate potențială mai mare decît a gutapercei, în cazul unor molecule de aceeași lungime a lanțului. Deosebirea importantă între comportarea elastică a acestor două corpuri nu poate fi atribuită numai acestei diferențe reduse în extensibilitatea potențială, ci este datorită mai curînd faptului că gutaperca este cristalizată la temperatura camerii, în timp ce cauciucul natural este în stare amorfă.

Rotația impiedicată

Pînă acum nu ne-am ocupat de grupele fixate de valențele libere ale atomilor de carbon.

Condițiile se schimbă atunci cînd cele 3 valențe rămase ale atomilor de carbon sînt saturate cu substituenți ca de exemplu atomi de hidrogen sau fluor. Vom studia cazul cel mai simplu — etanul, respectiv hexafluoretanul.

Deoarece acești substituenți exercită forțe de repulsie a căror mărime depinde de pozițiile relative pe care le iau cele 2 grupe metil sau trifluormetil, putem exprima acest fapt, spunînd că la fiecare poziție reciprocă corespunde o anumită energie potențială. Deci, vom avea poziții relative a celor două grupe metil din etan, a căror energie potențială va

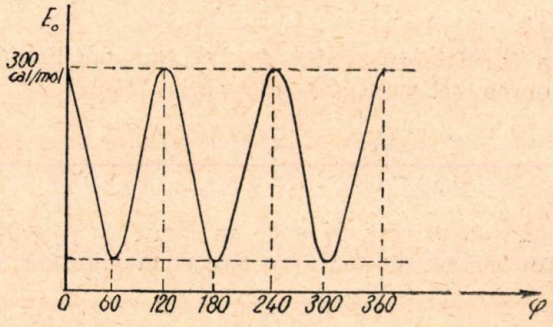


Fig. 9

fi minimă, de asemenea, altele de energie potențială maximă și bineînțeles între aceste limite, poziții intermediare.

Mecanica cuantică nu permite încă calcularea riguroasă a acestor interacțiuni, însă ne dă anumite estimații. Eyring a estimat primul energia potențială a celor două grupe metilice din etan în funcție de poziția lor relativă, exprimată prin unghiul de azimut φ.

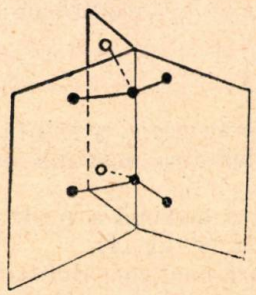


Fig. 10. Pentru $\varphi = 0$, atomii de hidrogen ai amblor grupe metil se află unul deasupra altuia în cele 3 planuri.

Rezultatele obținute sînt înfățișate în diagrama din fig. 9, în care este reprezentată energia potențială a diferitelor poziții relative ale grupelor metil ce se rotesc în jurul axei moleculei în funcție de unghiul φ.

În poziția $\varphi = 0$, reprezentată în fig. 10, toți atomii de hidrogen ai celor două grupe metil, sînt aranjați unul deasupra altuia, astfel că sînt coplanari doi cîte doi.

Toți cei 6 atomi de hidrogen se află în 3 plane, care trec prin axa moleculei și fac între ele unghiuri de 120°. În acest caz, norii de sarcini negative ai atomilor de hidrogen interferează într-o mare măsură, rezultînd din cauza sarcinilor electrice negative o repulsie puternică, ceea ce face ca această poziție ($\varphi = 0$) să fie una de energie potențială maximă și în consecință instabilă. Același lucru este valabil pentru $\varphi = 120°$, 240° și 360°, după cum se vede în diagramă.

Dacă presupunem că am fixat una din grupele metil și rotim pe cealaltă, repulsia dintre atomii de hidrogen va scădea între cele două maxime ($\varphi = 0$ și $\varphi = 120°$), atingînd un minim pentru $\varphi = 60°$.

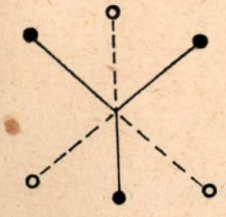


Fig. 11. Moleculă de etan pentru $\varphi = 60°$, văzută paralel cu legătura C—C.

După cum se vede din fig. 11 acest minim este cauzat de o așezare mai favorabilă a atomilor de hidrogen, care sînt distanțați între ei. În consecință, configurațiile cu $\varphi = 60°$, 180° și 300°, reprezintă minime în curba energiei potențiale. În caz că nu ar interveni energia cinetică de rotație, atunci grupele metil s-ar aranja în aceste poziții.

Să vedem acum cum intervine agitația termică, care în cazul unei molecule biatomice, se manifestă prin translație, rotație și vibrație. În caz că diferența între maximul și minimul energiei potențiale este mare, energia cinetică medie de rotație (hT raportat la o moleculă, sau RT la mol) nu va fi suficientă pentru a trece bariera de potențial și vor exista 3 izomeri, corespunzători celor 3 poziții în care energia potențială este minimă, care însă nu vor putea fi separați din cauza identității atomilor de hidrogen în cele două grupe metil. Aceasta arată că în acest caz nu avem rotație liberă, cu toate că legătura C-C ar permite aceasta.

În caz că înălțimea barierelor de potențial între minime este comparabilă sau mai mică decît energia cinetică medie, corespunzătoare agitației termice, atunci grupele metil vor putea trece dintr-o configurație în alta, și avem virtual rotație liberă. Singurul efect al interacțiunii substituenților va fi în acest caz acela că viteza de rotație nu va mai fi uniformă, ci grupele metil se vor roti cu o viteză variabilă, însă periodică. În aceste condiții nu poate fi vorba de vreun izomer.

Din măsurătorile lui Eyring rezultă că bariera de potențial este de cca 300 cal/mol, ceea ce înseamnă că practic avem rotația liberă în jurul legăturii C-C în etan și în consecință și în jurul legăturilor corespunzătoare în parafina normală.

Cercetările mai noi ale lui Kistiakowski [3], Pitzer, ș.a., asupra căldurii specifice și spectrelor moleculare ale C_2H_6 și C_2D_6 au arătat că forma generală a curbei de energie potențială este corectă, însă mai exact poate fi reprezentată prin funcția $E = \frac{1}{2} E_0 (1 - \cos 3\varphi)$, în care E_0 este de ordinul de mărime 3 000 cal/mol în loc de 300. Aceasta înseamnă că există o restricție considerabilă a rotației libere la temperatura normală (în acest caz $E_0 \sim 5\ RT$) ca mișcare principală, executîndu-se vibrații torsionale în jurul axei moleculare, avînd loc numai ocazional treceri ale barierii de potențial. În acest caz, împiedicarea rotației libere nu are nimic de face cu natura legăturii C-C în sine, ci este cauzată de interacțiunea substituenților. Acest lucru a fost confirmat recent prin micșorarea interacțiunii atomilor de hidrogen, de exemplu prin înlocuirea unei legături simple printr-o dublă legătură sau triplă legătură. Astfel, în dimetilacetilenă ($CH_3—C \equiv C—CH_3$) dimetileter, dimetilsulfură, unde grupele metil fiind mai îndepărtate, atomii de hidrogen nu mai pot interacționa, bariera energetică restrîngînd rotația grupurilor metilice, a fost găsită a nu fi mai mare de 500 cal/mol, deci de același ordin de mărime cu energia de rotație (Osborne, Garner și Jost) [4].

În cauciuc, de asemenea, prezența dublelor legături va favoriza creșterea libertății de rotație a legăturilor simple.

Alături de aceste restricții de rotație, datorite interacțiunii atomilor, pot exista și anumite împiedicări sterice ale rotației, datorită prezenței anumitor grupe în molecula care împiedică rotația liberă.

Aceste restricții sterice se pot trata la fel cu interacțiunile, observînd însă că pe cînd efectul interacțiunilor depinde de temperatură, fiind cu atît mai mic cu cît temperatura este mai mare, efectul restricțiilor sterice este independent de temperatură.

Problema principală care ne interesează este aceea de a ști cum influențează restricțiile interne asupra lungimii statistice r a lanțului. Dacă de exemplu, lanțul are o astfel de simetrie încît sînt favorizate configurațiile *cis* mai pliate decît cele *trans* rezultatul va fi micșorarea lui $\bar{r}$ și a lui r_{max} față de cei corespunzători poziției *trans* (vezi tabela 1).

Prelucrarea matematică a problemei rotației impiedicate a fost cercetată pentru prima oară de către savanții sovietici Bresler și Frenkel [5], asupra rezultatelor obținute vom reveni mai tîrziu.

Debye [6] a schematizat astfel efectul împiedicării sterice (fig. 12): extremitatea vectorului $\vec{l}_1$ în loc de a putea să se miște cu o probabilitate egală pe toată circumferința C nu se va deplasa cu probabilitate constantă decît

pe un arc de cerc de mărime 2 B, simetric în raport cu planul definit prin vectorii $\vec{l}_{i-1}$ și $\vec{l}_{i-2}$.

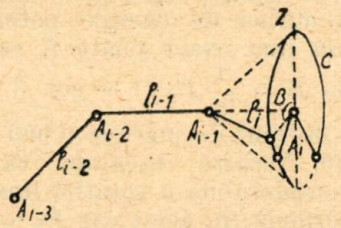


Fig. 12

Se caracterizează impiedecarea sterică prin coeficientul :

$$\eta = \frac{\sin B}{B}. \tag{5}$$

În cazul cînd η este aproape de 0 și N foarte mare, Debye a obținut relația :

$$r^2 = N l^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \cdot \frac{1+\eta}{1-\eta}. \tag{6}$$

Dacă $\eta = 1$, adică B aproape zero, adică cînd lanțul este complet întins, formula generală dă :

$$\bar{r}^2 = (N^2)\, l^2 \frac{1+\cos\alpha}{2} \tag{7}$$

care, după cum se vede imediat, este pătratul lungimii zig-zagului planar.

Cazul interacțiunilor poate fi studiat matematic postulînd existența unei funcții potențiale

$$E(\varphi) = \frac{E_0}{2}\,(1\text{-}\cos\ 3\ \varphi) \tag{8}$$

de forma celei găsite de Kistiakowsky, care descrie variația potențialului cu unghiul de rotație al unei legături particulare (φ fiind unghiul caracterizînd poziția carbonului A_i luînd ca origină poziția pe care o ocupă cînd este în poziție trans).

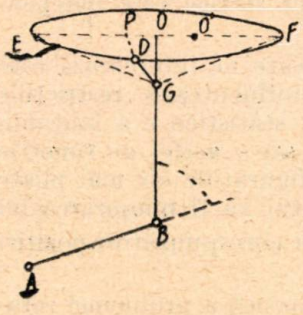


Fig. 13

Probabilitatea relativă ca atomul de carbon să se găsească într-un punct pe circumferință (fig. 13) definit printr-un anumit unghi φ și avînd o energie potențială corespunzătoare este obținută printr-o distribuție Boltzman.

$$p(\varphi)\,d\varphi = e^{-E(\varphi)/kT} d\varphi. \tag{9}$$

Fie P proiecția atomului mobil D pe diametrul EF și fie O' poziția medie a proiecției lui P. In cazul rotației libere O' va coincide cu centrul O al circumferinței de rotație ; în prezența unei funcții potențiale, $\overline{OO'}$, dă o măsură a depărtării de libertatea de rotație. Definim coeficientul împiedecării de rotație prin interacțiuni

$$\eta = \frac{\overline{OO'}}{\overline{OE}}. \tag{10}$$

Luînd în considerație bine cunoscuta teoremă a valorilor medii, expresia lui η devine, ținînd seama că OE = constant

$$\eta = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} p(\varphi)\cos\varphi\, d\varphi}{\int_{-\pi}^{\pi} p(\varphi)\, d\varphi} \tag{11}$$

sau

$$\eta = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} e^{-E(\varphi)/kT} \cos\varphi d\varphi}{\int_{-\pi}^{\pi} e^{-E(\varphi)/kT}\, d\varphi}. \tag{12}$$

Media patractică $\bar{r}^2$ se calculează folosindu-se aceiași relație ca și în cazul împiedicării sterice, ținîndu-se seama de noua definiție a lui η. In cazul că η este aproape de zero și N este foarte mare

$$\bar{r}^2 = N l^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \frac{1+\eta}{1-\eta} \tag{6}$$

Deoarece η este o funcție de temperatură, urmează că lungimea medie nu mai este independentă de temperatură atunci cînd rotația este împiedicată.

Fig. 14 dă variația lui η în funcție de E_0/kT, calculată de Benoit, în cazul unei parafine cu 35 atomi de carbon. După cum se vede, pentru temperaturi suficient de mari E_0/kT tinde către zero, și formula de mai sus se reduce la formula Eyring.

Ca aplicație a formulelor de mai sus, în fig. 15 se dă curba reprezentînd variația lui $\bar{r}^2$ în funcție de N, utilizînd pentru η valoarea 0,35.

In fig. 16 se dă variația lui $(\bar{r}^2)^{1/2}$ în funcție de temperatură pentru același lanț parafinic. Se vede că valoarea lui $(\bar{r}^2)^{1/2}$ variază invers proporțional cu temperatura, ceea ce era evident apriori.

Bresler și Frenkel au efectuat un calcul cantitativ pentru determinarea lui η și implicit a lui $\bar{r}$.

Pornind de la funcția potențială $E = \frac{E_0}{2}$ (1—cos $n\varphi$) autorii mai sus citați consideră

cazul $n=1$ și $E_0 \gg RT$, limitînd astfel unghiul mediu de rotație $\bar{\varphi}$ la valori moderat mici.

Ei obțin o expresie de forma :

$$\bar{r}^2/l^2 = 3N(1-\cos\alpha)^2/(1+\cos\alpha)(1-\cos\bar{\varphi}) \qquad (13)$$

și arată că valoarea lui $\bar{\varphi}$ este legată de potențialul E_0 conform cos $\bar{\varphi} = L(E_0/2RT)$ (13) în care

L este funcția Langevin.

Substituind ecuația (13) în (12) și cunoscînd că cos $\alpha = \frac{1}{3}$ se obține :

$$r^2 = 8l^2N/(1-L(E_0/2RT). \qquad (14)$$

Raportul dintre $\bar{r}$ calculat pentru rotația împiedecată, utilizînd relația de mai sus și $\bar{r}$ pentru rotația liberă ($\bar{r}^2 = 2l^2N$) este arătat în tabela 2 pentru mai multe valori ale barierei de potențial E_0.

Tabela 2

E_0 cal/mol	E_0^{∞} cal/mol	$\sqrt{\frac{\bar{r}^2 \text{ (rotația împiedecată)}}{\bar{r}^2 \text{ (rotație liberă)}}}$
1000	9000	5,48
400	3600	3,49
200	1800	2,67

Pentru a putea compara valorile obținute considerînd $n = 1$ și cele pentru moleculele mai simple, care posedă 3 minime ($n = 3$) Bresler și Frenkel au stabilit că și acest caz se reduce la cazul $n = 1$, considerînd în locul lui E_0 o valoare $E_0^{\infty} = 9\ E_0$.

Ambele valori sînt trecute în tabela 2.

In ultimul timp, Volkenstein și Ptițin [7] au reluat cu mijloace matematice adecuate, problema determinării distanței dintre capetele polimerului liniar în cazul cel mai general.

Acești cercetători au găsit o relație generală pe care nu o scriem din cauza complexității ei.

Din relația principală se pot deduce principalele cazuri particulare.

a) Rotația liberă : $\eta = 0$,

$$\bar{r}^2 = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} - l^2 \frac{2\cos\alpha(1-\cos N\alpha)}{(1-\cos\alpha)^2}$$

și pentru N mare

$$\bar{r}^2 = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \qquad (15)$$

Relație întîlnită (2).

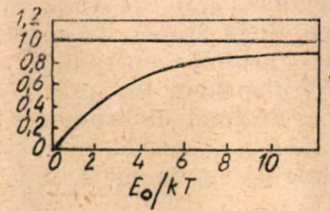


Fig. 14

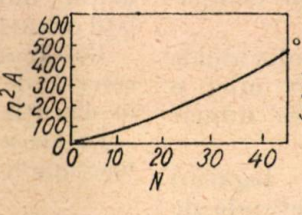


Fig. 15

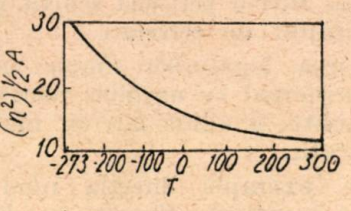


Fig. 16

b) Impiedecarea slabă într-un lanț foarte lung $\eta \ll 1$

$$\bar{r}^2 = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}(1+2\eta). \qquad (16)$$

c) In toate cazurile — afară de o împiedecare puternică cînd η este aproape de 1, avem :

$$\bar{r}^2 = Nl^2 \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \frac{1+\eta}{1-\eta} \qquad (17)$$

formula identică cu cea întîlnită (17)

d) Impiedecarea foarte puternică η este foarte aproape de 1, se obține :

$$\bar{r}^2 = N^2l^2 \frac{1+\cos\alpha}{2}\left[1 - \frac{N(1-\eta)(1-\cos\alpha)}{6}\right] \qquad (18)$$

e) η apropiat de 1, atunci (17) devine :

$$r^2 = Nl^2 \cdot \frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha} \frac{2}{1-\eta}. \qquad (19)$$

Formula obținută anterior de Bresler și Frenkel.

In diagrama fig. 17 se dau domeniile de aplicabilitate ale diverselor formule.

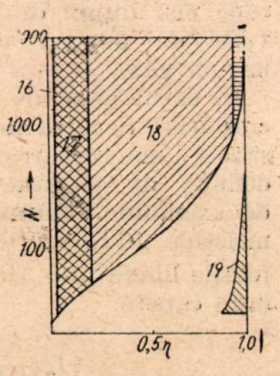


Fig. 17

Dinamica moleculară

După cum a rezultat din paragrafele anterioare, configurația macromoleculară este în continuă schimbare, datorită rotației în jurul legăturilor.

In cele ce urmează vom cerceta pentru simplificare, dinamica unui lanț molecular lung parafinic. Ca primă aproximație, este suficient a presupune că există diferite configurații geometrice în care întreaga moleculă are aceeași energie potențială și că aceste configurații pot

fi transformate una în alta prin simplă rotire în jurul diferitelor legături simple ale lanțului.

Aceste configurații diferă evident între ele prin anumite bariere de potențiale, însă ele vor fi frecvent trecute atît timp, cît aceste bariere sînt suficient de coborîte pentru a permite treceri nu prea rare de la o configurație la alta, într-o perioadă scurtă în comparație cu timpul de cercetare.

Prin rotirea legăturilor simple individuale în lanțul principal cu unghiuri relativ mici, o moleculă poate fi adusă într-un mare număr de configurații.

Dînd de exemplu direcția unei legături C—C, cea a legăturii adiacente va depinde de direcția primei legături (respectiv de interacțiunea atomilor de hidrogen). Următoarea legătură va depinde de cea anterioară, însă mai puțin de prima, existînd mai multe orientări posibile, avînd aceeași energie potențială.

Trecînd la legăturile 4 și 5 în lungul lanțului, direcția dată a legăturii inițiale va avea din ce în ce mai puțină influență asupra direcției lor. Rezultă că nu este necesar a considera în detaliu poziția fiecărei legături individuale, ci este posibil a trata macromolecula ca un lanț în care fiecare legătură se poate roti liber în jurul axei.

Dacă considerăm acum macromolecula într-un gaz sau într-o soluție foarte diluată (adică în stare liberă) aflîndu-se în echilibru termic în mediul în care se găsește, atunci ea va suferi șocuri probabilistice din toate direcțiile și va lua cu timpul toate configurațiile de energie potențială egală, executînd toate mișcările compatibile cu flexibilitatea ei, la fel ca și moleculele unui gaz ideal supuse ciocnirilor termice, care ocupă orice spațiu ce-i stă la dispoziție.

Deci este evident că este lipsit de sens de a vorbi de o formă definită a unei astfel de molecule, dacă prin aceasta ne gîndim la o configurație care rămîne constantă pe o perioadă mai lungă de timp. Este ca și cum am vorbi de poziția unei molecule individuale într-un gaz.

In cazul gazelor, nu ne interesăm de „microstările" fiecărei molecule, care împreună constituie „macrostarea" gazului și care poate fi definită de parametrii săi macroscopici ca de exemplu volumul. In cazul unei macromolecule filiforme, cu un oarecare grad de rotație liberă, s-a ales ca parametru distanța r între capete.

Izomerii rotativi

In paragraful anterior, am văzut că dinamica moleculei a fost cercetată, plecînd de la premiza rotației libere.

Kuhn [8] a redus și cazul moleculelor cu rotație împiedicată la cazul moleculelor cu rotația liberă, considerînd că împiedecarea rotației libere necesită înlocuirea legăturilor de lungime l, cu o unitate mai mare formată din s legături, denumită element statistic, iar N trebuie înlocuit în consecință cu N/s.

Pe de altă parte, Bressler și Frenkel [5] socoteau rotația atît de împiedicată, încît în lanțul molecular erau posibile numai oscilații rotative lîngă starea de echilibru.

Rezolvarea acestei contradicții a fost încercată de Volkenstein [9] prin introducerea în discuție a noțiunii de izomer rotativ.

In acest scop, să considerăm situația unei macromolecule la un moment dat. Lanțul de

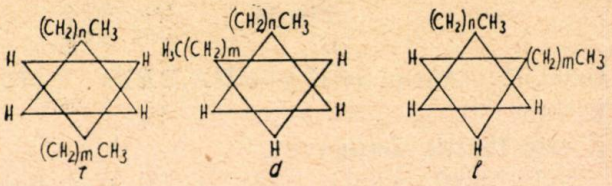


Fig. 18

polimer trebuie considerat ca un amestec echilibrat de izomeri rotativi. După cum am văzut, orice legătură poate avea numai anumite stări de echilibru, definite prin valori directe discrete ale lui φ_i.

De pildă, separînd o legătură C—C într-o moleculă de polietilenă

$$H_3C(CH_2)_n\,H_2C—CH_2(CH_2)_m\,CH_3 \quad n+m+3=N$$

știm că sînt posibili trei izometri rotativi, prezentați în fig. 18.

Acești trei izomeri rotativi nu sînt echivalenți energetic, energia lor potențială fiind diferită. Astfel izomerul *t trans* este mai stabil decît ceilalți 2 (d, l) care sînt echivalenți energetic.

In cazul general, polimerul este așa dar caracterizat prin cele n valori ale stărilor de echilibru φ_i cu energiile relative E_1.

Așa dar, putem să utilizăm în primă aproximație pentru calculul lui η, în locul formulei (12), formula echivalentă,

$$\eta = \sum_{i=1}^{n} g_i \cos\varphi_i / \sum_{i=1}^{n} g_i \qquad (20)$$

în care :

g_i este greutatea statistică a izomerului rotativ i
$g_i = e^{-E_1/kT}$

Prin urmare, putem scrie

$$\frac{1+\eta}{1-\eta} = \frac{\sum_{i=1}^{n} g_i (1+\cos\varphi)}{\sum_{i=1}^{n} g_i (1-\cos\varphi)}. \qquad (21)$$

In cazul special al polietilenei sau poliizobutilenei avem pentru izomerul t : $g_1 = 1$, $\varphi_1 = 0°$, iar pentru izomerii d și l

$$g_2 = g_3 = e^{-E/kT} \quad \varphi_2 \simeq 120° \quad \varphi_3 \simeq 240°.$$

Prin urmare

$$\frac{1 + \eta}{1 - \eta} = \frac{2 - e^{-E/kT}}{3\, e^{-E/kT}}. \qquad (22)$$

Dacă nu ar fi izomerie rotativă toți g_1 ar fi identici, cum este dealtfel în cazul potențialului periodic.

De pildă pentru etan :

$E(\varphi) = \frac{1}{2} E_0(1 - \cos 3\varphi)$ și știm că φ pentru care energia potențială este minimă sînt 60°, 180°, 300°, ținînd seama că aceste 3 poziții intră cu aceeași greutate statistică, înlocuind în formula (22), obținem :

$$\eta = \cos 60° + \cos 180° + \cos 300° = 0.$$

In consecință, deși există bariere de potențiale E_0 valoarea lui η coincide cu cea pentru rotație liberă.

Vedem deci că diferențele în valorile lui η nu sînt determinate de mărimea barierelor de potențial, ci de diferențele dintre valorile E_0 ale acestor bariere, în cazul izomerilor rotativi. Cu cît aceste diferențe sînt mai mici, cu atît mai elastic este polimerul.

Cu ajutorul teoriei lui Volkenstein, putem înțelege anumite proprietăți importante ale polimerilor. Astfel, se consideră în general, că elasticitatea cauciucului se explică prin valoarea relativ mică a potențialului de împiedecare pentru rotația în jurul legăturii C—C, vecină cu legătura dublă C=C.

Ar însemna că poliizobutilena care are un potențial E_0 de 4730 kcal/mol să fie mai puțin elastică, ceea ce însă nu este conform cu experiența. In fapt, înlocuind în fig. 18 doi hidrogeni dintr-un triunghi cu grupe metil se observă ușor că cei 3 izomeri t, d și l, devin aproape identici și deci diferențele între potențialele lor de împiedecare trebuie să fie foarte mici, în consecință ne apropiem de cazul tratat mai sus al etanului pentru care $\eta = 0$.

Bibliografie:

[1] *Eyring H.* : Phys. Rev. 39, 746, 1932.
[2] *Benoit H.* : Journal polymer Sci. 2, 376, 1948.
[3] *Kistiakowsky, Lacher* : Stitt Journ. Chem. Phys. 7, 289 1939 vezi și *Karapetianț*, Termodinamica chimică, Editura Tehnică, 1953, pag. 426.
[4] *Osborne, Garner* și *Jost.* : Jour. Chem. Phys. 8, 131, 1940, vezi și *Karapetianț*, pag. 427.
[5] *Bresler S. F.* și *Frenkel J. J.* : Acta Physicochim. U.R.S.S. 11, 485, 1939.
[6] *Debye P.* : Manuscris citat după *Benoit* [2].
[7] *Volkenstein M. B.* și *Ptițin O. B.* : DAN U.R.S.S. 78, 657, 1951.
[8] *Kuhn W.* : Koll. Zs. 62, 2, 1934.
[9] *Volkenstein M. B.* : DAN U.R.S.S. 78, 879, 1951.

★

ГЕОМЕТРИЯ ВЫСШИХ ПОЛИМЕРОВ

Изучается вопрос формы высших нитьевидных полимеров.

После исследования свободного вращения определяется основная формула Эйринга. Затем рассматривается заторможенное вращение, причем уточняются основные соотношения данного случая и вводится понятие потенциального барьера.

Особое значение придается работам Волькенштейна, объясняющего особенности внутренней динамики макромолекул путем введения понятия — вращательные изомеры.

★

DIE GEOMETRIE DER HOCHPOLYMEREN

Es wird das Problem der Form der fadenförmigen Hochpolymeren erforscht. Nach dem Studium der freien Drehbarkeit wird die Grundformel von Eyring festgesetzt.

Der Verfasser geht alsdann auf die behinderte Drehbarkeit über und setzt die diesbzgl. Grundbeziehungen durch Einfügen des Begriffs einer potentiellen Grenze fest. Es wird den Arbeiten Volkensteins besondere Aufmerksamkeit zugewandt, welcher die inneren Eigenschaften der Dynamik des Macromoleküls erklärt und den Begriff der Rotationsisomeren einführt.

METODE PENTRU PURIFICAREA CLORURII DE ALUMINIU

Dr. I. CHICOȘ

După cum se știe, clorura de aluminiu este un produs chimic cu întrebuințări destul de largi, atît în cercetările de laborator, cît și în multe procese industriale. Calitatea cea mai mult întrebuințată este clorura de aluminiu tehnică, de culoare galbenă, datorită conținutului ei în clorură ferică, care se formează concomitent în procesul industrial de fabricație. Conținutul în clorură ferică poate să fie de cîteva procente, ajungînd cîteodată pînă la 10%.

Există însă și unele procese industriale sau cercetări din laborator în care este necesară folosirea unei cloruri de aluminiu pură. După datele din literatură există următoarele posibilități de preparare a unei cloruri de aluminiu pure :

— fie sintetizarea ei în stare pură pe căile cunoscute, cum ar fi de exemplu prin acțiunea clorului asupra aluminiului metalic, lucrînd la temperaturi ridicate,

— fie prin purificarea clorurii de aluminiu tehnice, supunînd-o unui proces de reducere a clorurii ferice pe care o conține, la fier sau clorură feroasă, care are o temperatură de sublimare mult mai ridicată (peste 1000°) decît aceea a clorurii de aluminiu, fapt ce permite separarea prin simplă sublimare a clorurii de aluminiu pure.

In lucrările noastre de laborator, problema sintetizării unei cloruri de aluminiu pure apărea mai anevoios de soluționat, în special, din motive de aparatură și de aceea am ales calea purificării clorurii de aluminiu, pentru care există suficiente posibilități de procurare. După unele date din literatură [1] [2] [3], purificarea clorurii de aluminiu se poate face prin încălzire cu pulbere de aluminiu, lucrînd la presiune ordinară. Intrucît clorura de aluminiu sublimă la temperatura de 183°C, clorura de aluminiu tehnică se amestecă în prealabil cu 2—10% cloruri alcaline, ceea ce permite obținerea prin încălzire, a unei topituri în care are loc reacția dintre clorura ferică și metalul reducător. Acest procedeu, în care faptul că se poate lucra la presiunea ordinară constituie un avantaj important, n-a fost aplicat de noi deoarece pentru sublimarea produsului pur din topitură, sînt necesare temperaturi înalte, care nu pot fi atinse în laborator, decît mai greu, necesitînd construirea de dispozitive speciale de încălzire.

Procedeul este aplicat pe scară industrială în alte țări [6] însă în literatura consultată nu s-au găsit indicate temperaturile de lucru. Din unele date din literatură [7] ar rezulta că la 700°C, un amestec topit de $AlCl_3$ cu 10% NaCl ar avea o tensiune de vapori de ordinul 300 mm Hg.

Conform unor alte date din literatură [4] [5] purificarea clorurii de aluminiu tehnice, se poate face prin încălzirea ei cu șpan de aluminiu sau fier, mai întîi sub presiune, în vas închis, pentru ca să aibă loc reducerea clorurii ferice la fier metalic, respectiv clorură feroasă și apoi sublimarea ei din vasul de reacție, la presiune ordinară.

Reacțiile care pot avea loc în timpul încălzirii sub presiune, în vas închis, sînt :

$$FeCl_3 + Al \rightarrow AlCl_3 + Fe \quad \text{sau}$$

$$2FeCl_3 + Fe \rightarrow 3FeCl_2$$

Aplicabilitatea acestei metode de lucru se poate verifica ușor, încălzind într-un tub Carius închis, o mică cantitate (cca 5 g) de $AlCl_3$ tehnică, amestecată cu puțin praf sau șpan de aluminiu. Tubul Carius se introduce complet în tunul de încălzire, menținîndu-se timp de 6—8 ore la temperatura de 205...250°C. După răcire, a doua zi, tubul de sticlă, în care a avut loc reacția sub presiune, se așază în tunul de încălzire, în așa fel ca 40% din lungimea lui să se găsească în atmosfera liberă. Se încălzește din nou la 200...250°C, în care timp $AlCl_3$ pură, de culoare albă ca zăpada, se depune în stare solidă la capătul rece al tubului, aflat în afară.

Pentru purificarea unor cantități mai substanțiale de clorură de aluminiu, s-a folosit o aparatură a cărei descriere și mod de funcționare se dau mai jos.

Aparatura

După cum se vede în schița alăturată, aparatura este prezentată corespunzător celor două faze de lucru ; faza I-a de reducere a clorurii ferice aflată în clorura de aluminiu tehnică și faza II-a, de separare a clorurii de aluminiu pure, prin sublimarea ei, din vasul în care a avut loc reacția de reducere a clorurii ferice. In faza I-a, aparatura se compune din :

— O țeavă din oțel tras (1), probată la 50 at presiune, prevăzută cu flanșe și teacă de termometru. Garnitura pentru etanșare este din tablă de aluminiu. Reactorul se sprijină pe trei picioare de fier (5) astfel ca să poată sta în poziție înclinată.

— O apărătoare (carcasă) mobilă (4), din tablă de fier care permite încălzirea cît mai uniformă a reactorului, pe toată întinderea lui, inclusiv flanșa.

— Două becuri de gaz b_1 și b_2.

In faza II-a, la reactor nu se mai găseşte flanşa oarbă ce asigură, în prima fază, închiderea, ci în locul ei se ataşează, tot cu flanşe,

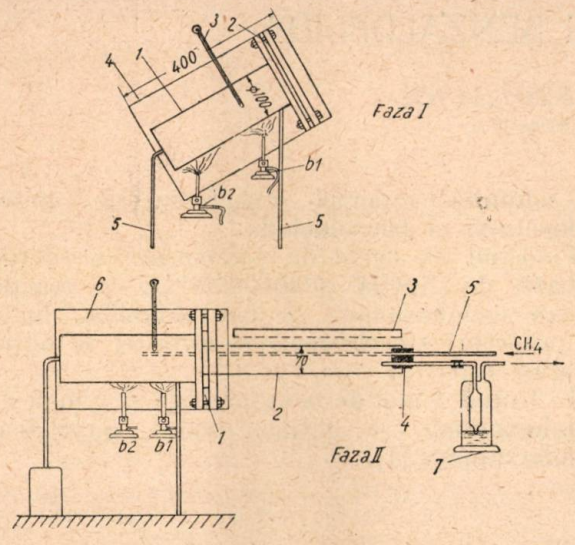


Fig. 1. Aparatura de laborator pentru îndepărtarea fierului din clorura de aluminiu tehnică.

Faza I. Reducerea cu şpan de fier sau aluminiu :

1—Ţeavă de oţel trasă; *2*—garnitură de Al, 3 mm; *3*—termometru; *4*—apărătoare de tablă; *5*—picioare de fier; b 1 şi b 2 becuri de gaz.

Faza II, Sublimarea $AlCl_3$ din care s-a îndepărtat fierul :

1—Garnitură de asbest; *2*—ţeavă de Al; *3*—ţeavă stropitoare; *4*—dop de cauciuc; *5*—ţeavă de sticlă 5 mm; *6*—apărătoare de tablă; *7*—vas spălător cu H_2SO_4.

o ţeavă de aluminiu (2) pentru prinderea clorurii de aluminiu purificată. Această ţeavă are la capătul celălalt o gaură, în care este fixat un dop de cauciuc, prin care trece o ţeavă de sticlă servind la introducerea de gaz inert (N_2,CO_2) sau CH_4 şi o altă ţeavă servind la ieşirea gazelor din interior. Deasupra ţevii de aluminiu se găseşte o ţeavă stropitoare (*3*), pentru răcire cu apă, iar dedesubt un jgheab de tablă pentru colectarea apei de răcire şi conducerea ei la canal. In această a doua fază, reactorul şi ţeava de aluminiu pentru prinderea $AlCl_3$, au o poziţie orizontală. In acest scop sub piciorul de la fundul reactorului se adaugă un suport oarecare, de înălţime convenabilă.

Modul de lucru

$AlCl_3$ tehnică trebuie sublimată la presiune normală, într-un aparat obişnuit, pentru a se obţine un produs anhidru. Se introduc cca 500 g în reactor (faza I-a) peste cca 300 g şpan de fier curat.

Se închide apoi repede rectorul prin aplicarea şi strîngerea flanşei de închidere, astfel încît să se asigure etanşeitatea la presiunea de lucru. Rectorul etanşat se aşază sub nişă, punîndu-i-se deasupra apărătoarea (carcasa de tablă). Se aprinde mai întîi becul de gaz b_1, reglînd o flacără de mărime potrivită şi se încălzeşte porţiunea din apropierea flanşei, pînă cînd termometrul reactorului arată 120...140°C. După aceea se aprinde şi becul al doilea b_2, de la capătul opus, unde se găseşte clorura de aluminiu şi şpanul de fier. Se încălzeşte încet, mărind flacăra treptat pînă ce temperatura ajunge la 200...210°C. Se menţine această temperatură 8 — 10 ore, după care se ridică la 250°C unde se menţine încă 3—5 ore. Se lasă apoi reactorul să se răcească pînă a doua zi, cînd se desface flanşa de închidere şi se montează în locul ei, tubul de aluminiu (faza II-a). Această operaţie trebuie făcută cît mai repede posibil, pentru ca clorura de aluminiu să nu absoarbă apă. Se aşază acum aparatura în poziţie orizontală şi se introduce în interior un curent de gaz inert (CO_2, N_2) sau CH_4, pentru evacuarea aerului. In timp ce tubul de aluminiu se răceşte cu apă se sublimă din reactor clorura de aluminiu în curent foarte slab de gaz inert. Pentru sublimare, tubul de fier se încălzeşte treptat, începînd cu flacăra mică a becului b_1, aflat înspre capătul unde este fixat tubul de aluminiu. In timp ce becul b_1 rămîne pe loc, aprins şi cu flacăra potrivită se aprinde becul b_2, care pe măsură ce trece timpul, este deplasat puţin cîte puţin spre fundul reactorului, astfel ca toată clorura de aluminiu aflată în el, să sublime în tubul de aluminiu răcit. Temperatura finală în reactor trebuie să ajună la 350°C.

Din 500 g $AlCl_3$ tehnică, introdusă în reactor, se obţin 350— 400 g produs de culoare albă, cu unele puncte foarte slab-gălbui, care la analiză arată un conţinut sub 0,3% Fe. Probabil că clorura feroasă formată prin reducere cu fier, este antrenată în mici cantităţi de clorură de aluminiu în timpul sublimării.

Cînd reducerea s-a făcut cu şpan de aluminiu, conţinutul în fier a fost de 0,18%. Puritatea clorurii de aluminiu este şi mai mult ridicată, prin supunerea ei din nou, aceleiaşi operaţiuni de reducere şi resublimare [6].

Lucrarea s-a executat în laboratoarele Icechim.

Bibliografie

[1] *Thomas C. A.* : Anhidrous aluminium-chloride in organic chemistry, New-York, 1941, pag. 864.
[2] *Seubert K.* şi *Polland W.* : B *24*, 1891, pag. 2575.
[3] *** : Chemical Abs. 1926, 263.
[4] *Plotnikow W. A. Fortunatov N. S.* şi *Maschowetz W.P.* : Z. f. Elektrochemie, 37, 1931, 85.
[5] *** : Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, ed. 8, Aluminium, Berlin, 1933.
[6] *** : Bios, art 22, partea 28 cota B 5189, IDT „Fabricarea $AlCl_3$ la I. G. Schkopau".
[7] *Plotnicow W. A., Fortunatov N. S.* şi *Golinker W. S.* : Tensiunea de vapori a unui amestec topit de $AlCl_3$ şi NaCl, C. 1934, 2, 706.

REINIGUNGSMETHODEN DES ALUMINIUMCHLORIDS

Der Verfasser beschreibt eine interessante Reinigungsmethode des Aluminiumchlorids welches ein chemisches Produkt mit genügend Verwendungen in Laborarbeiten so wie auch in industriellen Verfahren ist.

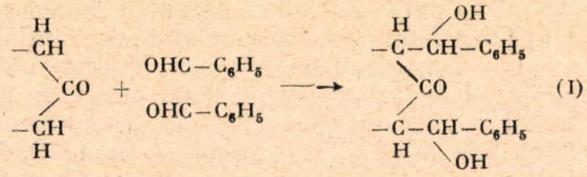
STUDIU ASUPRA FACTORILOR CARE INFLUENȚEAZĂ CONDENSAREA CICLOCETONELOR CU BENZALDEHIDA

Chimist SEB. APOSTOLACHE
de la Uzinele de Produse Sodice nr. 2

In acest studiu se va examina condensarea ciclocetonelor cu benzaldehida, sub influența diverșilor agenți de condensare și a mediului de condensare.

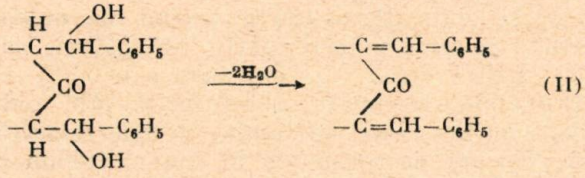
In linii generale, condensarea ciclotonelor cu benzaldehida poate avea loc schematic astfel :

— în prima fază a condensării, se adiționează benzaldehida la carbonul din α față de CO, cu formare de combinație cetolică (I) :



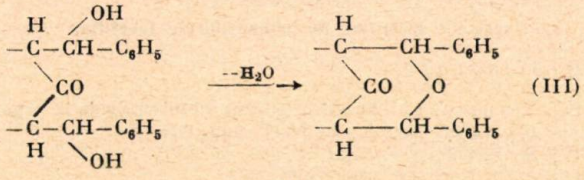
(I)

— în a doua fază a condensării, are loc deshidratarea combinației cetolice obținute, în două moduri diferite : fie prin eliminare de apă între oxidrilul benzilic și hidrogenulcar bonului din α față de CO, cu formare de combinație benzilidenică (II) :



(II)

fie prin eliminarea de apă între cei 2 oxidrili benzilici, cu formare de combinație tetrahidropironică (III) :



(III)

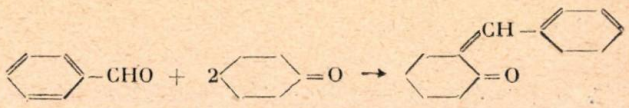
Bazați pe aceste considerații teoretice, vom studia condensarea ciclocetonelor cu benzaldehida în funcție de factorii fizico-chimici care influențează mersul condensării.

I. Influența raportului stoechiometric dintre ciclocetonă și benzaldehidă

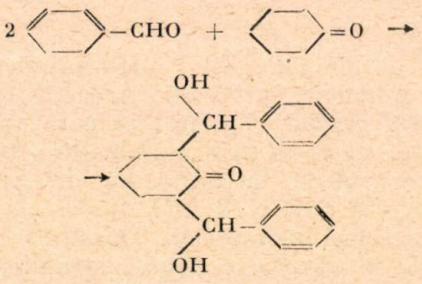
Lucrînd cu același agent de condensare, de aceeași concentrație, în același mediu de reacție, se obțin produși de condensare diferiți dacă se schimbă raportul stoechiometric dintre ciclocetonă și benzaldehidă.

Folosind ca agent de condensare o soluție diluată de NaOH (0,36—0,38%), în reacția dintre ciclohexanonă și benzaldehidă, luate în raporturi stoechiometrice diferite, se obțin produși diferiți :

1. Luînd 1 mol de benzaldehidă și 2 moli de ciclohexanonă, se obține numai benziliden-ciclohexanonă [1].



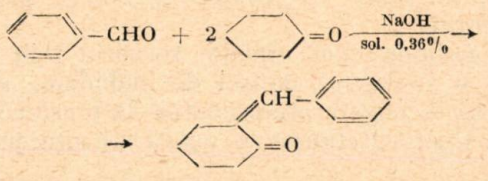
2. Dacă însă se schimbă raportul stoechiometric și se iau 2 moli benzaldehidă și 1 mol ciclohexanonă, se obține numai 1,3 bis (α — oxibenzil) ciclohexanonă —2 [2] :



2. Influența agentului de condensare

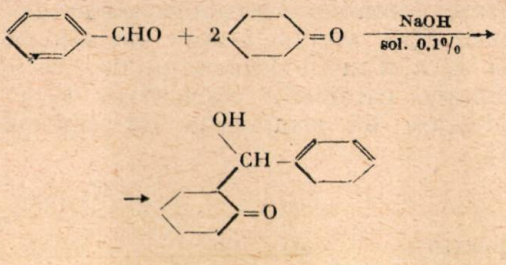
1. *Concentrația* în soluție a agentului de condensare influențează mersul condensării astfel : punînd să reacționeze un amestec luat în același raport stoechiometric de benzaldehidă și ciclohexanonă (1 mol : 2 moli), în același mediu de reacție, un același agent de condensare, însă de concentrație diferită, dă produși diferiți :

— Folosind o soluție apoasă diluată de NaOH 0,36% se obține 1-benziliden-ciclohexanonă-2 [1].



— Folosind o soluție apoasă tot diluată de NaOH, însă de conc. 0,1%, se obține combi-

nația cetolică 1 (α-oxibenzil)-ciclohexanonă-2 [2]:



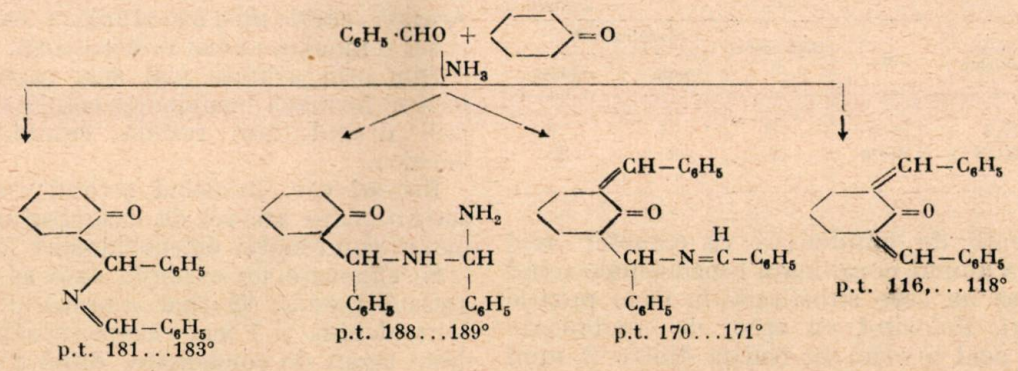
Un alt exemplu din care se poate vedea cum concentrația agentului de condensare modifică procentele cantitative în combinație benzilidenică și în combinație cetolică este acesta:

O soluție de cianură de potasiu de conc. 10%, după 2 ore de contact cu un amestec de benzaldehidă (2 moli) și ciclopentanonă (1 mol) formează 65% combinație dibenzilidenică și 35% combinație cetodiolică; cu o soluție apoasă de cianură de potasiu conc. 1%, după 4 ore de contact se obține 23% combinație dibenzilidenică și 77% combinație cetodiolică [9].

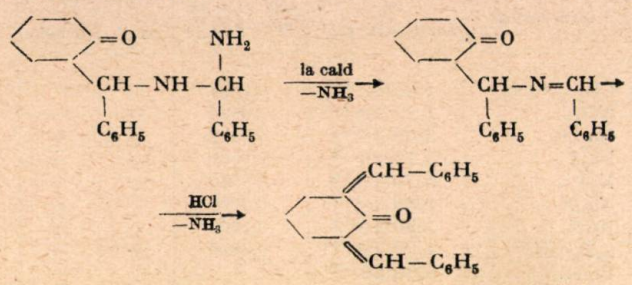
Este interesant de remarcat acțiunea amoniacului, ca agent de condensare, asupra unui amestec de benzaldehidă și ciclohexanonă [32]. Folosind 1 mol amoniac, 1 mol ciclohexanonă și 2 moli benzaldehidă, la temperatura obișnuită, se obțin mai mulți produși de condensare:

2 [α(benzal-amino) benzil] ciclohexanonă-1, p.t. 181...183°;
2 {α[(α' amino-benzil) amino] benzil} ciclohexanonă-1, p.t. 188...189°;
2 [α(benzal-amino) benzil] 6-benzal-cicohexanonă-1, p.t. 170...171°;
2,6-benziliden-ciclohexanonă-1, p.t. 116....118°;

Schematic, această condensare se prezintă astfel:



Combinația 2 {α[(α'amino-benzil) amino]-benzil} ciclohexanonă-1, p.t. 188...189°, prin încălzire se descompune în NH_3 și în combinația 2 [α (benzal-amino) benzil] ciclohexanonă-1, p.t. 181...183°; sub acțiunea acidului clorhidric, grupa benzil migrează și se formează 2,6-benzal ciclohexanonă:

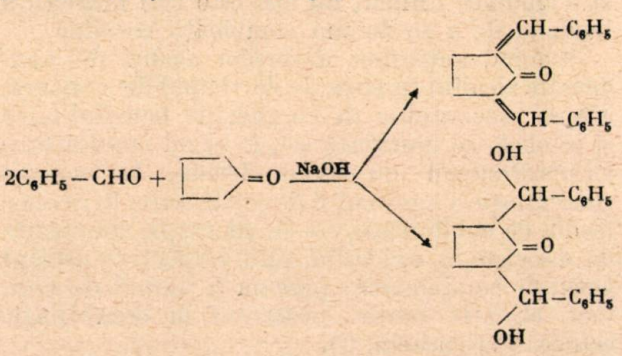


De asemenea, folosind ca agent de condensare anilina, F. Pirrone obține, la condensarea benzaldehidei cu ciclohexanona, următorii produși [31]:

2 (α-anilinobenzil) ciclohexanonă-1, p.t. 139...139,5°;
2,6-benziliden-ciclohexanonă-1, p.t. 118°;
2-benziliden-ciclohexanonă-1, p.t. 54...56°.

2. *Caracterul ionic* al agentului de condensare influențează mult asupra rezultatelor condensării.

a) Agenții de condensare cu caracter alcalin pot forma 2 feluri de combinații: benzilidenice și cetolice. Astfel, condensînd 2 moli benzaldehidă cu 1 mol ciclopentanonă, se obține combinația benzilidenică pe de o parte, precum și combinația cetolică [3]



Dintre agenții alcalini fac parte și sărurile alcaline [3, 4] trecute în tabela 1, unde plusul sau minusul indică formarea sau nu a combinațiilor, respectiv benzilidenică sau cetolică:

Examinînd tabela 1, constatăm următoarele:

— limitarea folosirii sărurilor alcaline ca

Tabela 1

Sarea alcalină	k_a const. dis. acid.	grad. hidr. sol. normală în %	Combinaţie	
			benzil.	cetol.
CH_3-COONa	$1{,}8.10^{-5}$	0,0023	–	–
NH_4Cl	$1{,}75.10^{-5}$	0,0024	–	–
Na_2CO_3	$3{,}00.10^{-7}$	0,0182	–	+
Na_2S	$5{,}70.10^{-8}$	0,0560	+	+
K_2S	$5{,}70.10^{-8}$	0,0560	+	+
NaCN	$1{,}30.10^{-9}$	0,2800	+	+
KCN	$1{,}30.10^{-9}$	0,2800	+	+
C_6H_5-ONa	$1{,}30.10^{-10}$	0,8800	+	–
Borax	$6{,}00.10^{-10}$	–	+	–
C_2H_6-ONa	–	–	+	–

agenţi de condensare este dată de constanta de disociere a acizilor respectivi, care trebuie să fie cuprinsă între 10^{-7} şi 10^{-10};

— sărurile alcaline ale acizilor cu $k_a = 10^{-7}$ formează combinaţii cetolice;

— sărurile alcaline ale acizilor cu k_a cuprins între 10^{-8} şi 10^{-9} dă combinaţii cetolice şi benzilidenice;

— sărurile alcaline ale acizilor cu $k_a = 10^{-10}$ formează numai combinaţii benzilidenice.

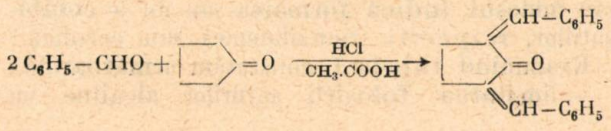
Deci, cu cît gradul de hidroliză este mai mare, cu atît este mai marcantă tendinţa de formare a compuşilor benzilidenici, şi invers, cu cît gradul de hidroliză este mai scăzut, pînă la o anumită limită, cu atît este mai marcantă tendinţa de a se forma combinaţii cetolice.

Studiind acţiunea diverşilor agenţi de condensare alcalini în funcţie de timpul de contact, asupra procentelor în combinaţie benzilidenică şi cetolică, se constată că, în cazul condensării ciclopentanonei cu benzaldehida, la aceeaşi concentraţie a agentului de condensare, în acelaşi mediu de condensare — cu cît creşte constanta de disociere a acidului sării respective (drept agent de condensare) precum şi timpul de contact, cu atît scade procentul în combinaţie cetolică [3] (tabela 2).

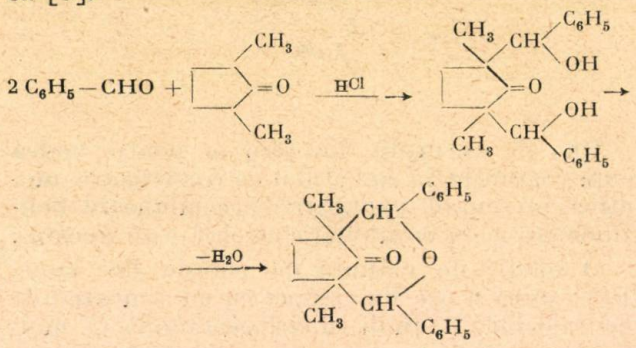
Tabela 2

Concentraţie %	Agent de condensare	k_a	Timp control h	Combinaţie %	
				benzil.	cetolică
10	K_2S	0,0560	1/2	94	6
10	KCN	0,2800	2	65	35

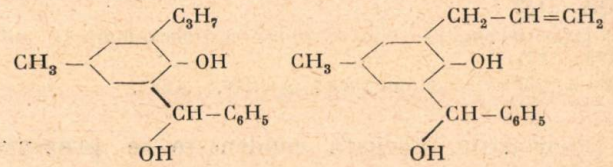
b) Agenţii de condensare cu caracter acid pot forma numai combinaţii benzilidenice (cînd ciclocetona nu este substituită în nicio poziţie din ciclu). Folosind ca agent de condensare HCl sau acid acetic, în reacţia dintre 2 moli benzaldehidă şi 1 mol ciclopentanonă, s-a obţinut dibenziliden-ciclohexanonă [3]:



In cazul derivaţilor substituiţi ai ciclocetonelor, acestea se condensează cu benzaldehida în prezenţa HCl şi se obţin combinaţii cetolice deshidratate (combinaţii tetrahidropironice). Prin acţiunea HCl asupra 2 moli benzaldehidă şi 1 mol α, α'-dimetil-ciclopentanona, se obţine combinaţia cetodiolică respectivă, care prin deshidratare dă combinaţia tetrahidropironică [5].



In concluzie, după condiţiile de lucru şi după natura sa, agentul de condensare poate îndeplini 2 roluri: rol catalitic în cetolizare şi rol de deshidratant. Menţionăm că unii agenţi de condensare, cum este metilatul de sodiu, pe lîngă rolul catalitic în cetolizare, mai are rolul de reducător al carbonilului ciclanonic în alcool secundar. In cazul condensării γ-metil-α-n-propilciclohexanonei cu benzaldehida, prin acţiunea metilatului de sodiu timp de 24 ore, se obţin pe lîngă derivaţii monobenzilidenici şi combinaţiile cetolice ale derivatului ciclohexanonic respectiv [30].



p.t. 150° p.t. 135°

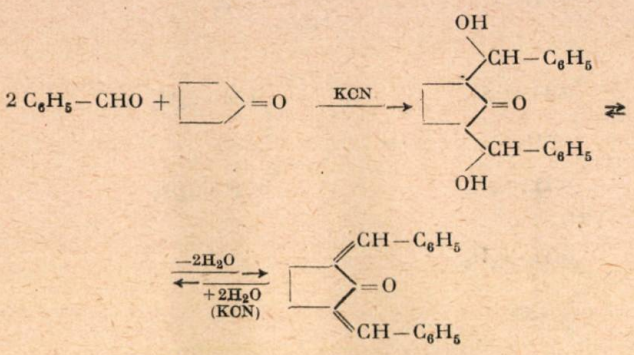
Această reacţie nu a fost studiată experimental, ci s-a semnalat numai în literatură.

Din cele arătate mai sus, rezultă că mai întîi se formază combinaţia cetolică, după care prin deshidratare rezultă combinaţia benzilidenică.

Intr-adevăr, încălzind cetolul cu anhidridă acetică (care are rol de deshidratant), se formează combinaţia dibenzilidenică [3].

Se cunoaşte un exemplu care se abate de la această regulă. Tratînd amestecul de 2 moli benzaldehidă şi 1 mol ciclopentanonă cu KCN, drept agent de condensare, după 2 ore de contact se formează mai întîi combinaţia benzilidenică; după 4 ore se formează alături de combinaţia benzilidenică şi combinaţia cetolică [3]. Aceasta se datoreşte şi naturii agentului de condensare, care probabil determină ca această reacţie de deshidratare să fie o reacţie reversibilă şi care după un timp mai îndelungat

să ajungă la un echilibru, la care să găsim forma cetolică și forma benzilidenică :

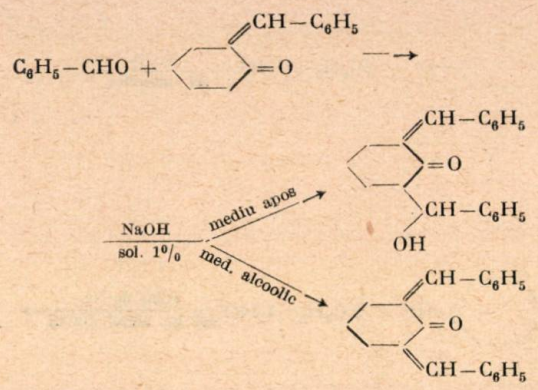


III. Mediul de condensare.

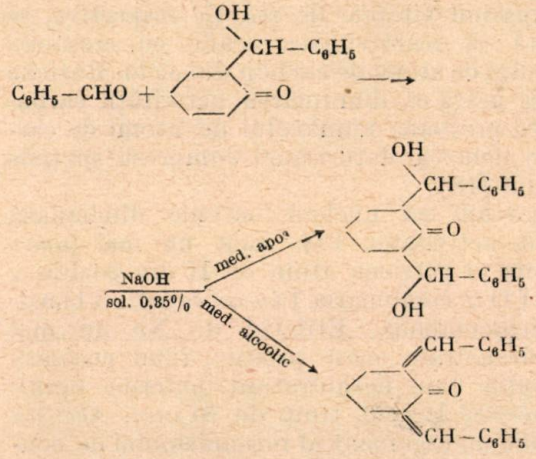
In reacțiile de condensare ale ciclocetonelor cu benzaldehida, un mare rol îl are mediul în care se face condensarea. De obicei, mediul îl poate constitui însăși amestecul de ciclocetonă și aldehidă aromatică. Cu toate acestea, în absență de apă sau alcool, reacția nu are loc chiar dacă se folosește ca agent de condensare piperidina [6]. Folosind ca mediu un amestec de alcool și apă, piperidina favorizează condensarea benzaldehidei cu ciclopentanona, dînd combinație dibenzilidenică și cetodiolică. La fel se comportă trietilamina și trimetilamina [6].

Folosind apa ca mediu de reacție, mersul condensării depinde de raportul stoechiometric dintre cetonă și aldehidă, și de concentrația agentului de condensare [1, 2]. Folosind ca mediu alcoolul sau un amestec de apă și alcool, reacția de condensare nu mai este influențată nici de concentrația agentului și nici de raportul stoechiometric dintre cetonă și aldehidă. Luînd 1 mol benzaldehidă și 2 moli ciclohexanonă, [7], sau 1 mol și 1 mol [8], sau 2 moli și 1 mol [8] se obține folosind o soluție apoasă de NaOH în mediu alcoolic sau hidroalcoolic, același produs de condensare, dibenziliden-ciclohexanona.

Dacă asupra unui amestec echimolecular de benzaldehidă și benziliden-ciclohexanonă acționează NaOH (sol. conc. 1%), în mediu apos rezultă 1 (α-oxibenzil)-3-benziliden-ciclohexanonă-2, iar în mediu alcoolic dibenziliden-ciclohexanona [8] :



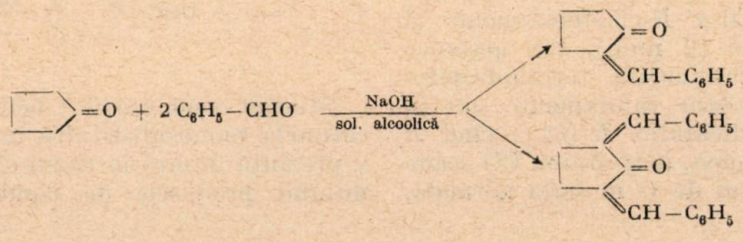
Dacă asupra unui amestec 1 : 1 de benzaldehidă și 1 (α-oxibenzil) ciclohexanonă-2 se lasă să acționeze NaOH (0,35% sol.), în medin apos rezultă 1,3-bis (α-oxibenzil)-ciclohexanonă-2, iar în mediu alcoolic dibenziliden-ciclohexanonă [8] :

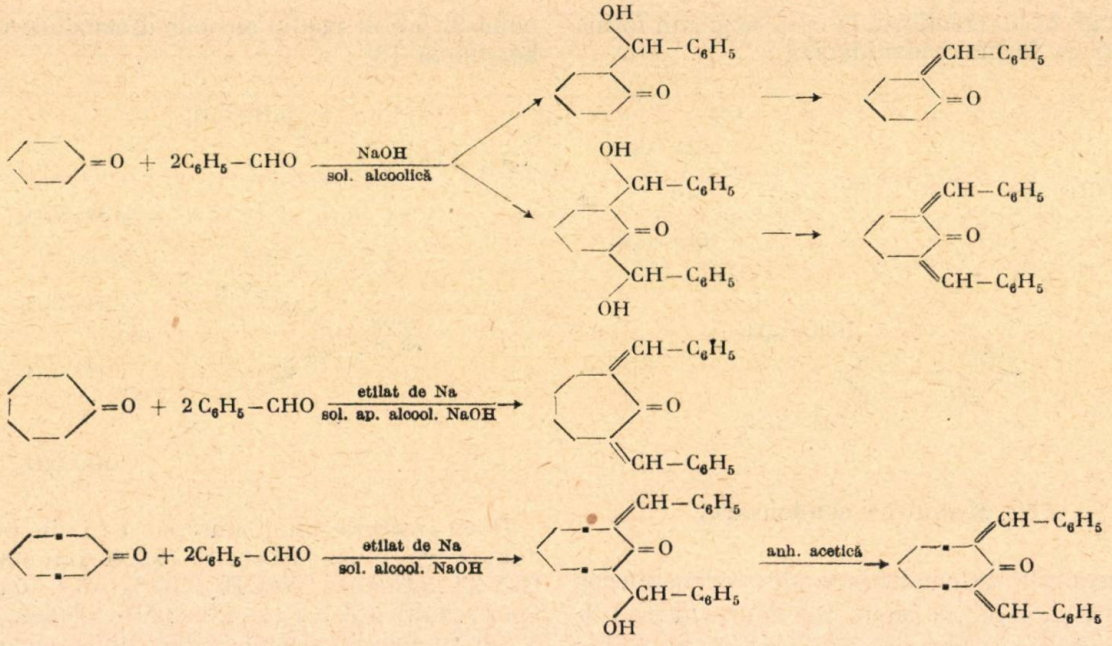


IV. Mărimea ciclului

Cercetînd literatura privitor la condensarea benzaldehidei cu ciclipropanona [9] și ciclobutanona [10], nu am găsit încercări experimentale în acest sens.

Ciclocetonele C_3, C_6, C_7, C_8, se condensează astfel cu benzaldehida : în prezență de etilat de sodiu sau de sol. dil. hidroalcoolică de NaOH, 2 moli benzaldehidă și 1 mol ciclopentanonă [11], ciclohexanonă [7, 12, 13], cicloheptanonă [14, 15] ciclooctanonă [16, 17] dau următoarele produse :





Comparînd vitezele de reacție respective, se constată că reactivitatea scade cu creșterea numărului de atomi de carbon din ciclu. Ruzicka și Buijs arată că diminuarea activității carbonilice cu creșterea numărului de atomi de carbon din ciclu s-ar datori unei compresii spațiale a ciclului [18].

Remarcăm că nucleul octanic diminuiază într-atît activitatea CO, încît nu mai poate reacționa al patrulea atom de H din poziția α față de CO în combinația 1 (α-oxibenzil)-3-benziliden-ciclooctanonă. Etilatul de Na nu mai poate deshidrata acest produs, fiind necesară intervenția unui deshidratant puternic (anhidrida acetică la cald, timp de 10 ore). Aceasta constituie un argument al mecanismului de condensare a ciclocetonelor cu benzaldehida.

V. Influența substituenților de pe ciclu

In cazul în care pe nucleul ciclanonic se află grefați unul sau mai mulți substituenți, aceștia influențează prin natura lor și prin poziția lor condensarea cu benzaldehida.

1. *Natura substituenților*. In cazul derivatului disubstituit în α, α′ al ciclopentanonei, cînd R = benzil, reacția decurge cu formarea combinației tetrahidropironice, iar cînd R = izopropil, reacția nu mai are loc [19]. Aceasta se explică prin influența pe care o exercită în mod diferit radicalii respectivi : cel izopropilic micșorează, iar cel benzilic mărește activitatea CO.

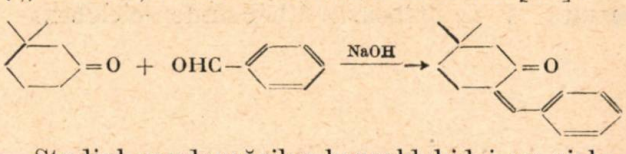
Condensînd α-metil-α′-R-ciclopentanonă (1 mol) cu benzaldehidă (2 moli), sub acțiunea HCl gaz, se obțin combinațiile tetrahidropironice respective, ale căror randamente sînt în funcție de natura radicalului R [31] : cînd R este de natură parafinică, activitatea CO scade cu creșterea numărului de C în seria normală, iar în seria izo- crește cu numărul de C ; cînd R este de natură aromatică, activitatea CO este mai mare decît în cazul în care R este de natură parafinică.

2. *Influența poziției substituenților de pe nucleu*. Se disting 2 cazuri :

— Primul caz, în care cetona este disubstituită la același atom de C în α ; este firesc ca aceasta să se condenseze cu aldehida în poziția α′, în care avem atomi de H activați de CO. Intr-adevăr α,α-dimetil-ciclohexanona condensată cu aldehida benzoică prin acțiunea etilatului de Na timp de 24 ore [20], sau prin acțiunea metilatului de Na timp de 24 ore [21] sau prin acțiunea HCl gaz uscat [21] timp de 24 ore, se obține α,α-dimetil-α′-benziliden-ciclohexanona, p. t. 82...82,5°.

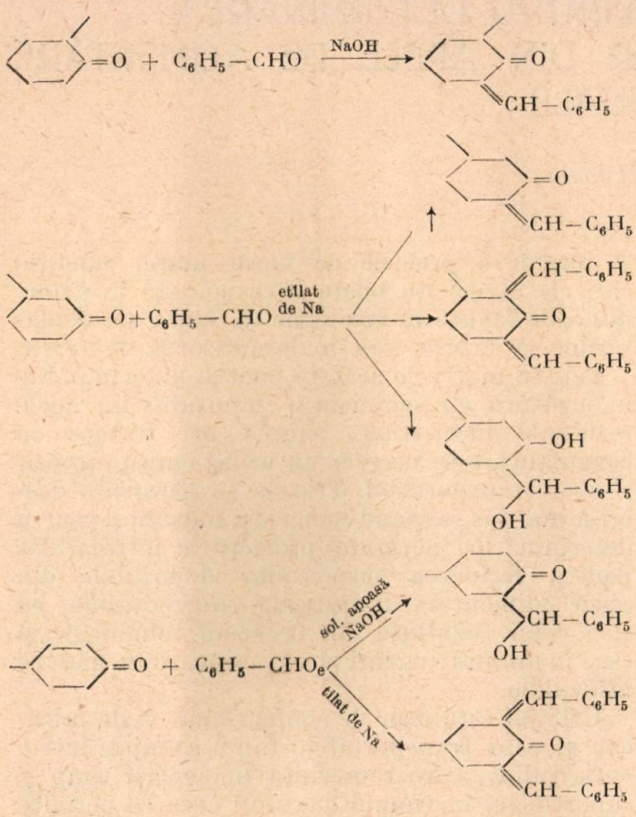
— Al doilea caz, în care ciclanona este disubstituită la același atom de C în poziția β. Examinînd formula de constituție a β-dimetil-ciclohexanonei, observăm că în pozițiile α și α′, atomii de H nu sînt substituiți și ei ar putea să reacționeze cu benzaldehida spre a forma o combinație dibenzilidenică sau o combinație monobenzilidenică, fie în α, fie în α′.

Condensînd β,β-dimetil-cicloehxanona, în mediu alcalin, cu un exces de benzaldehidă, în prezență de sol. alcoolică NaOH 10%, se obține β,β-dimetil, α-benziliden-ciclohexanona [22] :



Studiul condensărilor benzaldehidei cu ciclocetonele monosubstituite în pozițiile α, β sau γ prezintă interes în cazul ciclohexanonei. Examinînd produsele de condensare a α-metil-,

β- metil- şi γ-metil-ciclohexanoniei cu benzaldehida, sub influenţa diverşilor agenţi de condensare [2, 23, 24, 25]:



observăm că în cazul monosubstituirii în β, atomii de H din α, sînt mai puţin activi decît cei din α′, însă pot reacţiona. In cazul disubstituirii la acelaşi atom de carbon în β, influenţa substituenţilor asupra activităţii CO este mai mare, deoarece atomii de H din α au o reactivitate şi mai mică. De asemenea, α-metil-β′-izopropil-ciclohexanona (tetrahidrocarvona) [26] şi α,α-dimetil-β′-metil-ciclohexanona (pulegona) [27] nu se combină cu benzaldehida în condiţii normale.

Substituentul în γ nu influenţează asupra activităţii CO, în cazul ciclohexanonei, sau această influenţă se exercită simetric şi egal asupra atomilor de H din poziţiile α şi α′ [28].

Concluzii

Acest studiu ne arată că, condensarea ciclocetonelor cu benzaldehida reprezintă un domeniu în care teoria de structură a lui Butlerow şi influenţele reciproce ale atomilor din moleculă se învederează foarte bine, constituind un argument în plus pentru combatarea concepţiei idealiste asupra structurii chimice, a teoriei rezonanţei. Acestea au relevat în mod experimental influenţa atomilor din moleculă, a mediului de condensare, a condiţiilor experimentale care permit orientarea reacţiilor. Prin variaţia vitezei de reacţie a condensărilor, se pun în evidenţă factorii mecanici de împiedicare sterică; însă influenţele inductive modifică viteza de reacţie altfel decît împiedicările sterice. Totodată constituie un material pentru verificarea multor teorii organice, relativ la tensiunile în ciclu, la structura ciclurilor saturate şi la proprietăţile cetonelor α, β-nesaturate. Studiul asupra obţinerii diferiţilor produşi de condensare a ciclanonelor cu benzaldehida deschide perspective largi în munca de cercetare spre noi sinteze organice.

Bibliografie

[1] *Wallach*: B, *40*, 71, 1907.
[2] *Wallach*: C, 1908, I, 638.
[3] *Cornubert, Demo* :Bull. Soc. chim. 1938, *5*, 1496-7.
[4] *Nenițescu C. D.*: Chim. Gen., 1949, 355.
[5] *Haller, Cornubert*: C.R. 1925, *180*, 1988-93.
[6] *Cornubert, Demo*: Bull. Soc. ch. 1938, 1498.
[7] *Vorländer*: Ber. 1896, *299*, 1936.
[8] *Vorländer, Kunze*: Ber. 1926, *59*, 2079.
[9] *Ingold*: Chem. Soc. 1921, *119*, 392.
[10] *Kijner* :J. fisc. ch. rus. 1903, *35*, 1014.
[11] *Vorländer, Hobhom*: Ber. 1896, *29*, 1837.
[12] *Vorländer, Hobhom*: Ber. 1896, *29*, 1840.
[13] *Petrenko-Kritschenko*: Ber. 1896, *29*, 2052.
[14] *Wallach*: Ber. 1896, *29*, 1600.
[15] *Vorländer*: Ber 1897, *30*, 2263.
[16] *Godechot*: C.R. 1931, *192*, 962.
[17] *Cornubert, Joly*: Bull. 1938, 1493-4.
[18] *Ruzicka, Buijs*: Helv. Chim. Acta 1932, *15*, 8.
[19] *Cornubert, Robinet*: Bull. 1933, *53*, 619.
[20] *Hallar*: C. R. 1913, *157*, 179.
[21] *Haller, Cornubert*: C. R. 1920, *170*, 700.
[22] *Blanc*: Bull. 1908, *3*, 784—5
[23] *Wallach*: A. *346*, 250.
[24] *Wallach*: Ber. 1896, 1596.
[25] *Wallach*: A. *346*, 252.
[26] *Wallach*: Lieb. Ann. 1899, *305*, 266.
[27] *Wallach*: Lieb. Ann. 1903, *329*, 85.
[28] *Cornubert, Le Bihan*: Bull. 1927, *41*, 1077-87.
[29] *Cornubert, Borrel*: C. R. 1929, *188*, 798—800.
[30] *Cornubert, Le Bihan*: Bull. 1927, *41*, 1080-85.
[31] *Pirrone*: C. 1937, I, 72.
[32] *Pirrone*: C. 1935, II, 2363-4.

★

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ ВЛИЯЮЩИХ НА КОНДЕНСАЦИЮ ЦИКЛОКЕТОНОВ С БЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

Рассматривается конденсация циклокетонов с бензальдегидом, под влиянием конденсационной среды.

★

STUDIUM ÜBER DIE FAKTOREN WELCHE DIE KONDENSIERUNG DER CYCLOKETONE MIT DEM BENZALDEHYD BEEINFLUSSEN

In diesem Studium wird die Kondensierung der Cycloketonen mit dem Benzaldehyd unter dem Einfluss der verschiedenen Kondensationsfaktoren sowie auch des Kondensationsmediums erläutert.

METODĂ ŞI APARATURĂ PENTRU DETERMINAREA CARACTERISTICILOR SUSPENSIILOR DIN APELE DE ALIMENTARE ŞI REZIDUALE

Dr. I. PITIŞ

Proiectarea decantoarelor şi în general proiectarea instalaţiilor pentru reţinerea suspensiilor depozabile din apele de alimentare şi din apele reziduale, impun în prealabil determinarea diferitelor caracteristici ale suspensiilor a căror reţinere este urmărită.

Determinarea caracteristicilor mai este necesară şi pentru stabilirea eficienţei instalaţiilor construite sau pentru îndrumarea exploatării lor.

Acest studiu preliminar este recomandat de toţi autorii de specialitate : G. G. Sigorin, L. D. Demidov, N. N. Gheniev, K. Imhoff, V. Cleacico, V. Castalschi, E. Besselievre, etc. ca şi de STAS-ul R. 3620-52 pentru proiectarea decantoarelor, fără ca în acest STAS să se arate şi metoda şi utilajul cu care s-ar putea executa determinările.

Pentru obţinerea datelor cu privire la cantitatea de suspensii depozabile, indicii de sedimentare, valoarea hidraulică a particulelor, etc literatura de specialitate dă unele indicaţii, care sînt valabile pentru determinări orientative pentru apele reziduale menajere, nu însă pentru apele reziduale industriale.

Folosirea cilindrului Lîsenco ca şi a paharului conic gradat sînt metode curente pentru a obţine date de orientare asupra volumului final al sedimentului. Înălţimea limitată a acestor recipienţi, nu ne-a permis însă să determinăm variaţiile la intervale mici de timp ale volumului de sediment depus, pentru a construi diagramele necesare proiectării instalaţiilor de decantare.

Cilindrul de 300 mm înălţime cu diametrul de 25 mm şi cu robinet de sticlă, pentru recoltarea periodică a sedimentului depus, nu reprezintă nici el utilajul cel mai potrivit pentru determinările gravimetrice ale suspensiilor depozabile din apele reziduale, atît din cauza înălţimii lui reduse, cît şi din cauza dificultăţii de procurare a unor robinete cu asemenea deschidere.

Folosirea de robinete obişnuite de laborator cu deschidere mică nu este indicată, pentru că atunci cînd sedimentul se compactizează, scurgerea porţiunii ce trebuie prelevată nu se mai poate face.

Pe de altă parte, înălţimea redusă ca şi volumul limitat al acestor cilindri fac ca determinările să nu poată fi executate în condiţii apropiate de cele ale decantării din instalaţiile industriale şi impun o precizie de lucru mare, condiţie care de obicei nu poate fi respectată la determinările făcute în condiţiile de lucru ale deplasărilor la fabrici sau în laboratorul de teren.

Pentru motivele arătate pentru determinările în legătură cu sedimentul depozabil din apele reziduale industriale, simple ori tratate cu coagulanţi, este necesar un utilaj corespunzător şi uşor transportabil. Trusele şi aparatura descrisă mai jos răspund în aceiaşi măsură şi pentru determinările necesare proiectării instalaţiilor pentru reţinerea suspensiilor depozabile din apele alimentare industriale sau potabile, ca şi a celor rezultate din procesul tehnologic şi care în anumite cazuri pot să reprezinte materii utilizabile.

Utilajul este uşor de confecţionat şi de fabricat şi este transportabil, fiind aranjat într-o cutie-valiză, care reprezintă în acelaşi timp şi suportul lui în timpul lucrului, ceea ce permite efectuarea determinărilor chiar în condiţiile de lucru ale deplasărilor pe teren sau direct de către fabrică, prin laboratorul ei, imediat după recoltarea probelor de apă din secţiile respective.

Utilajul a fost experimentat şi pus la punct pe baza utilizării lui timp de cîţiva ani la diferite categorii de ape reziduale şi industriale în laboratorul de ape al Institutului de Proiectări Alimentare. Cu ajutorul acestui utilaj se pot executa determinările corespunzătoare pentru a obţine indicii necesari proiectării decantoarelor, astfel :

1. Indicele de sedimentare al suspensiilor.
2. Diagrama depunerilor, determinate volumetric, exprimate în procente, în funcţie de timp.
3. Diagrama depunerilor, determinate gravimetric, exprimate în procente, în funcţie de timp.
4. Diagrama vitezelor de sedimentare, avînd pe ordonată procentele de sedimentare, iar pe abscisă vitezele la care se depune granula cea mai mică corespunzătoare procentului de sedimentare considerat.
5. Diagrama depunerilor produse cu ajutorul a diferite doze de coagulanţi şi exprimate în procente, în funcţie de timp.
6. Diagrama variaţiei suprafeţei de delimitare dintre lichidul supernatant şi sedimentul depus, în funcţie de timp.

Aparatura

Utilajul pentru aceste determinări este următorul :

I. Un număr de 10 tuburi de sticlă, cu diametrul de 40 mm cu partea inferioară trasă conic pe o distanță de 50 mm, așa cum se vede din schița alăturată (fig. 1). In cazul cînd se

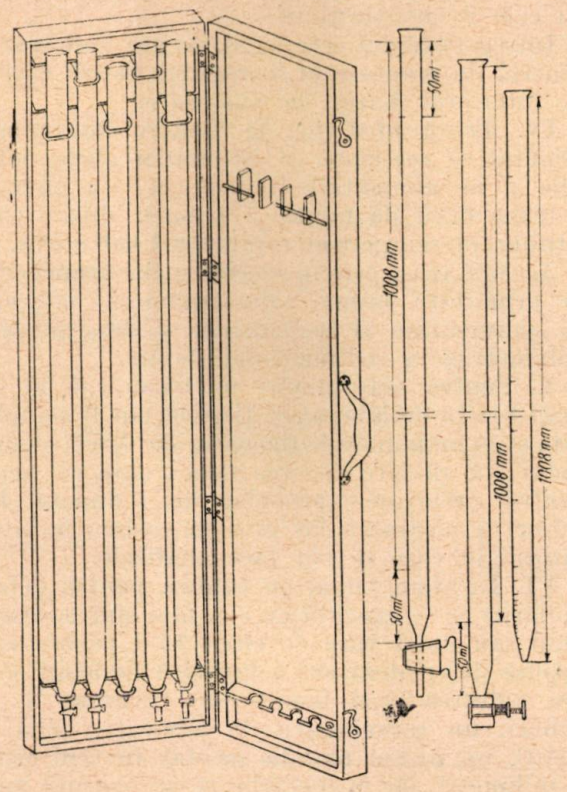


Fig. 1. Trusa dr. Pitiș pentru determinarea caracteristicilor suspensiilor din apele de alimentare industriale.

fac și determinări pe ape tratate cu coagulanți, este necesar un număr dublu de tuburi.

Aceste tuburi vor fi de două feluri :

— tuburi avînd partea inferioară (conică) prelungită printr-un tub de scurgere lung de 16 mm cu diametrul interior de 14 mm, care va fi prevăzut la rîndul lui cu un tub de scurgere de cauciuc moale, lung de 100 mm și închis cu o clemă cu șurub ;

— tuburi avînd la partea inferioară un robinet de sticlă bine șlefuit, cu diametrul interior de 14 mm.

Pe tuburi se vor face următoarele semne :

1. Primul semn, jos, care determină un volum de 50 ml în partea inferioară a tubului.

2. Al doilea semn, sus, la partea superioară a tubului și care se face la o distanță de 1 008 mm de semnul de jos.

3. Al treilea semn, care se face sub cel de al doilea și care determină un volum de 50 ml în jos de acel semn.

Pe fiecare tub se va nota volumul de apă în mililitri, cuprins între cele 2 semne *1* și *2*, respectiv cel de jos și cel de la partea superioară.

Volumul dintre cele două semne constituie volumul de funcționare al tubului.

Pentru ca apa luată în determinări să nu se verse, tubul va fi mai lung la partea superioară, cu circa 30 mm peste semnul de sus. Marginea lui superioară va fi puțin răsfrîntă în afară.

In consecință, lungimea totală a tubului va fi de 50 mm + 1 008 mm + 30 mm = 1 088 plus tubul de scurgere de 16 mm lungime. In cazul cînd tuburile sînt cu robinet, lungimea se calculează de la partea superioară (de de-asupra robinetului).

Tuburile vor fi din sticlă incoloră, transparentă, cu pereții de circa 2—3 mm grosime.

Dimensiunile interioare și lungimea vor fi aceleași la toate tuburile, pentru a asigura condiții egale la experimentări.

Pe fiecare tub se va nota un număr de ordine, preferabil în partea lui superioară.

Pentru apele reziduale care conțin suspensii în cantitate mare, se folosesc tuburile fără robinet, înlocuind astfel tuburile cu robinet care se procură mai greu și costă mai scump confecționarea lor. In plus, scurgerea făcîndu-se prin furtun de cauciuc, în caz de tasarea sedimentului sau compactizarea lui, cu o ușoară presiune asupra furtunului se dislocă sedimentul, ușurînd scurgerea lui din tub.

Pentru măsurători exacte, în cazul cantităților mici de suspensii, se folosesc tuburile cu robinet.

II. Un număr egal de tuburi de sticlă ca la punctul *I*, cu diametrul de 40 mm cu partea de jos trasă conic pe o distanță de 100 mm și închise la acest capăt. Tuburile vor avea o lungime de 1 008 mm plus o margine la partea superioară a tubului de circa 30 mm, cu buza de sus puțin răsfrîntă în afară.

Tuburile vor fi din sticlă incoloră, transparentă, cu pereții de circa 2 — 3 mm grosime. Dimensiunile interioare și lungimea vor fi aceleași la toate tuburile, pentru a asigura condiții egale la determinări.

Pe tuburi se va trage o linie la înălțimea de 1008 mm și se va înscrie volumul corespunzător acestei înălțimi.

De asemenea, se va înscrie pe tuburi volumul lor în cm^3, începînd de la partea de jos, astfel : 1, 2, 3, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 și apoi din 100 în 100 pînă la înălțimea de 1008 mm.

III. *Trusa mare* (fig. 2). Tuburile sînt așezate într-o cutie de lemn pentru transport, care deschisă, are un suport pentru tuburi, servind astfel și ca stativ al lor. Suportul tuburilor este așa fel așezat, încît permite ca sub tuburi să se introducă capsula sau vasul în care se recoltează proba.

Cutia este paralelipipedică, plată, lungă de 1,20 m, lată de 0,20 m, iar grosimea totală este de aproape 0,12 m.

Cînd se desfac, cele două jumătăți articulate prin balamale sînt egale, iar în interior este

prevăzută cu lăcaşuri pentru cele 10 tuburi şi cele două părţi componente ale suportului

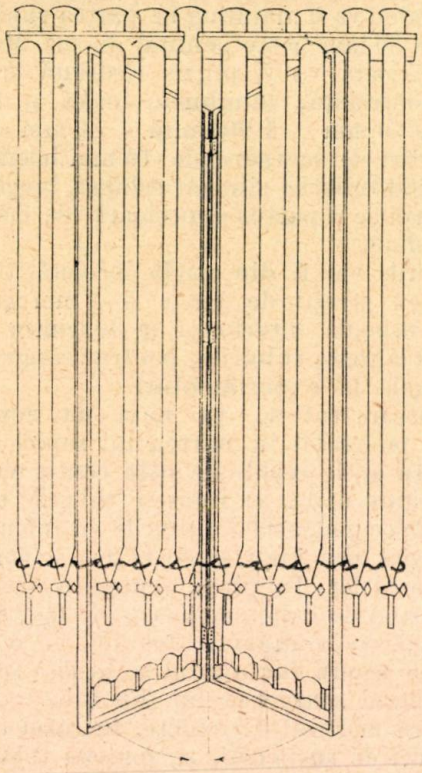


Fig. 2. Trusa dr. Pitiş pentru determinarea caracteristicilor suspensiilor din apele reziduale.

tuburilor în timpul transportului, precum şi a celor două chei şuruburi şi o pană.

Suportul tuburilor este format dintr-o serie de 10 inele de fier, fiecare avînd o întrerupere de circa 1/4 din lungimea circonferinţei, diametrul fiind mai mic decît al tuburilor de sticlă, astfel ca acestea să se poată rezema pe partea conică a lor.

Intreruperea inelelor este necesară pentru a permite manevrarea tuburilor chiar cînd au

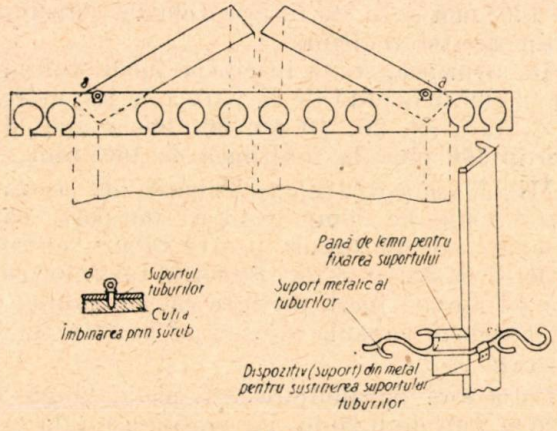


Fig. 3

clemele fixate la cele cu scurgerea de cauciuc, precum şi a tuburilor cu robinete de sticlă.

Aceste inele sînt unite între ele în linie dreaptă de aşa manieră, încît cu ajutorul unei pene se fixează de marginile cutiei deschise în unghi drept, cam la 1/3 din înălţimea socotită de la partea de jos a trusei (fig. 3).

Partea superioară a stativului este formată dintr-o placă subţire de panel, prevăzută cu 10 orificii pentru cele 10 tuburi, care se fixează cu cele 2 chei-şuruburi.

Intreg sistemul este rigid, avînd stabilitate; centrul de greutate al întregului sistem căzînd în interiorul bazei de susţinere.

IV. *Trusa mică* (fig. 1). Pentru determinări orientative restrînse ca şi pentru apele potabile şi de alimentare industrială, s-a alcătuit o trusă mică de numai 5 tuburi, dintre care 4 tuburi cu scurgere cu robinet şi 1 tub închis.

Această trusă este în special utilă atunci cînd se urmăreşte numai determinarea indicelui de sedimentare al suspensiilor şi determinarea volumetrică a sedimentului depus.

V. Pentru determinări pe teren sau în fabrici lipsite de laborator, trusele vor fi completate şi cu un număr de flacoane de sticlă cu dop rodat (cu gît larg de circa 3 cm), care vor servi pentru prelevarea probelor de sediment din tuburi şi păstrarea lor pînă la sosirea în laboratorul în care se vor face analizele.

VI. In afara trusei cu tuburi, pentru determinările ce se execută cu ele, mai sînt necesare unul sau două vase de circa 15 l pentru apa supusă determinărilor, o lopăţică de lemn pentru agitarea apei înainte de turnarea ei în tuburi, un termometru de laborator pînă la 100°C, un metru metalic gradat în centimetri şi milimetri, iar la lucrările ce se execută apoi în laborator creuzete Gooch, capsule în număr dublu cît tuburile, cilindri gradaţi, ceas semnalizator, vase şi utilajul obişnuit oricărui laborator.

Modul de lucru

1. Se umple repede prin sifonare, agitînd incontinuu apa din vasul în care este depozitată, unul din tuburile gradate cu fundul conic, descrise la capitolul: Aparatură, punctul II.

Se notează timpul cînd s-a terminat umplerea tubului şi volumului lui.

2. Se citeşte volumul şi înălţimea sedimentului depus la 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 şi 120 minute, apoi la 3, 4, 6, 8, 10, 12 şi 24 ore, sau din momentul cînd apare delimitarea între sedimentul depus şi stratul de lichid rămas deasupra lui şi pînă cînd nu se mai depune nimic din lichidul de deasupra sedimentului.

3. In cazul cînd în stratul de lichid de deasupra sedimentului, se pot deosebi două zone, una mai limpede şi alta mai tulbure, se notează şi limita dintre zona limpede şi cea tulbure.

4. Rezultatele citirii volumului de suspensii depuse la diferite intervale de timp se exprimă sub forma unei curbe.

Pe abscisă se notează timpul, iar pe ordonată volumul sedimentului în cm^3, raportat la litru, la diferite intervale de timp.

5. Cînd prin natura sa sedimentul este tasabil şi acesta este cazul destul de des întîlnit în determinările de ape reziduale ale industriei alimentare, curba prezintă în partea finală o încovoiere în jos, pentru că se înregistrează două procese : decantarea suspensiilor şi îndesarea sedimentului depus. Din această cauză, trecerea curbei într-o dreaptă, atunci cînd sedimentul rămîne în acelaşi volum, sau încovoierea ei în jos atunci cînd sedimentul se tasează, nu indică sfîrşitul procesului de sedimentare, care poate fi mascat prin tasarea sedimentului.

6. Printr-o altă curbă se exprimă variaţia în funcţie de timp a înălţimii suprafeţei de delimitare dintre stratul de lichid supernatant şi sedimentul depus. In cazul cînd stratul de lichid supernatant este format din două zone, una mai limpede şi una mai tulbure, se trasează cu linii punctate şi această a doua curbă care arată variaţia înălţimii zonei de lichid cu suspensii fine. De obicei aceste curbe sînt iniţial distanţate, apoi se alătură pînă la contopire, ceea ce arată sfîrşitul timpului de decantare neuniformă pentru acele suspensii.

7. Sfîrşitul timpului de decantare poate fi determinat în special în cazul suspensiilor tasabile, ca şi pentru celelalte suspensii de altfel, în modul următor : se umple un tub cu robinet cu apă supusă determinării, se lasă un timp să decanteze suspensiile, se scurge cantitatea de suspensii depuse, cu ajutorul robinetului de la partea inferioară a tubului, apoi se observă un timp dacă se mai depune vre-o cantitate de suspensii. In cazul cînd s-a depus, se scurge din nou şi se repetă operaţia, pînă ce nu se mai observă nici o depunere de sediment.

Timpul de la umplerea tubului şi pînă la ultima scurgere a sedimentului reprezintă practic timpul maxim de decantare a suspensiilor depozabile ale apei respective. Această determinare completează pe cea precedentă şi pe cele ce urmează, servind pentru a fixa timpul cînd încetează depunerea suspensiilor.

8. Se determină gravimetric, înainte de începerea celorlalte determinări ce se mai fac, cantitatea de suspensii din apa luată în lucru în mg/l pe care o vom nota cu litera a.

9. Se umplu repede prin sifonare, 10 tuburi cu scurgere amestecînd într-una apa din vasul din care se sifonează. Se notează la fiecare tub timpul cînd s-a terminat umplerea lui. La intervale de timp din ce în ce mai rare, mergînd spre sfîrşitul timpului de decantare stabilit ca la punctul 7 (sau la 14, 28, 42, 56, 70, 84, 120 minute şi la 4, 6 şi 24 ore) după caz, se scurge sedimentul depus din fiecare tub, prelevîndu-se probe de cîte 50 ml. In acest scop, se deschide robinetul tubului şi folosindu-ne de cele două semne făcute în partea de sus a tubului, care determină un volum de 50 ml, scurgem într-un flacon această cantitate de apă care cuprinde suspensiile depuse în partea inferioară a tubului. In acest mod se prevalează spre exemplu din primul tub sedimentul depus la 14 minute. Viteza reală de sedimentare a suspensiilor în acest interval de timp este 1,2 mm/s şi mai mult, dedusă din relaţia :

$$\frac{1008 \text{ mm (înălţimea tubului)}}{14 \text{ minute} \times 60 \text{ s. (durata decantării)}} = 1{,}2 \text{ mm/s.}$$

Vitezele minime de sedimentare la celelalte timpuri de experimentare calculate la înălţimea funcţională a tuburilor de 1 008 mm, sînt următoarele :

14 minute	1,2 mm/s
28 minute	0,6 mm/s
42 minute	0,4 mm/s
56 minute	0,3 mm/s
70 minute	0,24 mm/s
84 minute	0,2 mm/s
124 minute	0,14 mm/s
24 ore	0,01 mm/s

In proba prelevată sînt cuprinse însă şi suspensiile mai fine aflate mai aproape de partea inferioară a tubului. In mod convenţional se consideră însă că întreaga cantitate de suspensii depusă spre exemplu la 14 minute, are viteza de sedimentare de 1,2 mm/s.

Se determină conţinutul de suspensii cuprinse în cei 50 ml de apă prelevaţi, prin metoda gravimetrică, exprimînd rezultatul în substanţă uscată la 105°C în mg/l.

Experienţa se repetă de trei ori. Drept rezultat definitiv se ia media aritmetică a celor 3 determinări, în cazul cînd ele nu diferă între ele cu mai mult de 20%. In caz contrar, determinările se repetă pînă la obţinerea unor rezultate cu precizia cerută.

Analizele executate ne dau următoarele date :

— Cantitatea de materii în suspensie a din apă, determinată prin operaţia de la punctul 8, în mg/l.

— Cantitatea de suspensii p din volumul de funcţionare al tubului, dintre semnul de sus şi cel de jos, în mg/l, care se obţine astfel :

$$p = \frac{w.a}{1\,000} \qquad (1)$$

în care w — volumul de funcţionare al tubului dintre semnul de sus şi cel de jos, semne care se află la o distanţă de 1 008 mm unul de altul.

— Cantitatea de suspensii b depuse din volumul de funcţionare al tubului din partea conică de jos (în timpul de 14 minute) cantitate care se determină astfel :

$$b = M - 0{,}05.\ a \qquad (2)$$

în care M —cantitatea de suspensii determinate prin analiza celor 50 ml de apă cu sediment

scursă din tub; 0,05. *a* — cantitatea de suspensii corespunzătoare volumului de 50 ml şi aflate în acest volum la începutul determinării.

Procentul de suspensii care s-a depus, cu viteza de 1,2 mm/s este dat de relaţia:

$$\frac{b}{p} \cdot 100 \qquad (3)$$

Experienţele se repetă prelevînd din tubul următor la 28 minute, apoi din tubul al treilea la 42 minute şi aşa mai departe la 56, 70, 84, eventual la 120 minute şi la 24 ore sau mai puţin, după necesitate.

De oarece nu se pot preleva probe de exact 50 ml din motive tehnice şi pentru că deseori determinarea suspensiilor nu se poate face prin filtrare şi se determină prin calcul (adică din diferenţa dintre reziduul total şi reziduul fix, obţinut prin evaporare la 105°C) pentru aplicarea formulei (3), prin care se determină procentul de suspensii care s-au depus, am stabilit împreună cu R. Pătrăscioiu şi M. Roman *) următoarea metodă:

a) Se determină mai întîi reziduul total uscat la 105°C (adică solubil + insolubil) al apei (agitate) care se ia în experienţă, care se notează cu *R* mg/l.

b) Se determină din aceiaşi apă reziduul fix (solubilul) şi scăzîndu-se din reziduul total se obţin suspensiile în mg/l din apa luată în experimentare, notîndu-se cu *a* mg/l

$$R - rf = a \qquad (4)$$

c) Se cîntăreşte proba de apă cu suspensiile depuse, prelevată la intervalul de timp respectiv al experimentării, notîndu-se cu *Pa* mg.

d) Se evaporă la sicitate proba prelevată (pe baie de apa) şi se cîntăreşte, determinîndu-se astfel greutatea reziduului total al probei prelevate, adică greutatea volumului de apă prelevat, de circa 50 ml, inclusiv suspensiile care s-au depus în el în intervalul de timp al experimentării. Se notează cu Rt_1 mg.

e) Se scade din cifra rezultată la punctul *c* (greutatea probei umede prelevată) cifra rezultată din determinarea de la punctul *d* (greutatea aceleiaşi probe uscate la 105°C), aflînd astfel greutatea volumului probei de apă prelevată considerată cu apă distilată, care se notează cu *Ga* mg.

$$Pa - Rt_1 = Ga \text{ mg} \qquad (5)$$

$$Ga \text{ mg} \cdot 1\,000 = Ga \text{ cm}^3.$$

Deoarece volumul unui gram de apă distilată la temperatura de +4°C este egal cu 1 cm³ şi acest volum nu variază decît foarte puţin cu temperatura ($\approx 1^0/_{00}$) se face numai corecţia necesară în funcţie de densitate. Practic, în majoritatea cazurilor se poate aplica formula fără corecţie, considerînd 1 g = 1 cm³.

f) Se calculează cantitatea de reziduu total care ar corespunde volumului de apă prelevat (considerat ca apă înainte de experimentare), conform formulei, notîndu-se cu Rt_2mg:

$$\frac{Ga \cdot R}{1\,000} = Rt_2. \qquad (6)$$

g) Se determină cantitatea de suspensii sedimentate în proba de apă prelevată, notîndu-se cu S_1 mg, astfel:

$$Rt_1 - Rt_2 = S_1 \qquad (7)$$

h) Se raportează la litru suspensiile sedimentate din volumul funcţional al tubului (*Vt*) rezultatul notîndu-se cu *b* mg/l astfel:

$$\frac{S_1 \cdot 1\,000}{Vt} = b \qquad (8)$$

i) Inlocuind în formula (7) pe Rt_2 cu valoarea lui arătată în (6), obţinem:

$$Rt_1 - \frac{R \cdot Ga}{1\,000} = S_1 \qquad (9)$$

Inlocuind apoi în formula (8) pe S_1 cu valoarea lui arătată în (9), obţinem:

$$\frac{\left(Rt_1 - \frac{R \cdot Ga}{1\,000}\right) 1\,000}{Vt} = b \qquad (10)$$

sau:

$$\frac{Rt_1 \cdot 1\,000 - R \cdot Ga}{Vt} = b \qquad (11)$$

în care:

Rt_1 este greutatea probei prelevate, uscată la 105°C în mg;

R — reziduul total (solubil + insolubil) al apei luate în experimentare, în mg/l;

Ga — volumul probei prelevate, considerată ca apă distilată (5) în cm³;

Vt — volumul funcţional al tubului în cm³.

*) Metoda şi aparatura (trusa) descrisă au fost acceptate ca inovaţie de către Institutul de Proiectări Alimentare şi propusă pentru generalizare.

j) Procentul de suspensii care s-au depus este dat de relația :

$$\frac{b}{p} \cdot 100. \qquad (12)$$

Experiențele se repetă de 3 ori. Drept rezultat definitiv se ia media aritmetică a celor 3 determinări, în cazul cînd ele nu diferă între ele cu mai mult de 20%. In caz contrar, determinările se repetă pînă la obținerea unor rezultate cu precizia cerută.

După determinările făcute la interval de 14 minute, se repetă în același mod pentru intervalul de 28 minute, și așa mai departe.

Pe baza datelor obținute se construiește curba de depunere a suspensiilor în funcție de timp, pe axa absciselor notîndu-se durata de depunere în minute, iar pe ordonată, cantitatea de suspensii depuse în procente față de cantitatea inițială.

Se mai construiește o a doua curbă, în funcție de viteza de sedimentare a particulelor, la care pe abscisă se notează viteza de sedimentare a suspensiilor în mm/s, iar pe ordonată cantitatea de suspensii depuse în procente față de cantitatea inițială.

Adeseori cantitatea de suspensii depuse se exprimă în procente din cantitatea totală a depunerilor la 84 minute, considerată 100% sau la 4,6 ori 24 ore.

10. In cazul apelor foarte tulburi sau a celor tratate cu coagulanți, este necesar ca cel puțin 2 probe să se ia în intervalul de timp pînă ce sedimentul se delimitează bine de lichidul supernatant. Aceste probe ușurează construirea diagramei.

La determinările ce se fac asupra apelor tratate cu coagulanți, de fiecare dată cînd se repetă experimentarea pentru stabilirea rezultatului mediu, se va lua și trata cu coagulanți o nouă probă de apă. De fiecare dată după terminarea amestecării reactivului cu apa, se determină conținutul inițial de suspensii din apa tratată.

Curbele vor reprezenta efectul precipitării suspensiilor în procente, în funcție de timp și în funcție de viteza de sedimentare.

11. Pe baza cifrelor privitor la greutatea umedă și uscată a sedimentului depus, rezultate din operațiile de la punctul (9) se calculează variația procentuală a umidității sedimentului depus la diferite timpuri și se exprimă printr-o diagramă în funcție de timp.

12. Se determină gravimetric în mg/l cantitatea de suspensii din lichidul supernatant prin operația de la punctul (9). Se raportează la cantitatea totală inițială de suspensii a apei, determinată prin operația de la punctul (8) și se exprimă în procente. Se construiește o diagramă care arată gradul de limpezire al apei la diferite timpuri de decantare. Se mai poate raporta și la cantitatea de suspensii rămasă în lichidul supernatant, după o decantare de 24 ore, exprimîndu-se în procente și completînd astfel prima diagramă.

13. Se determină prin prelevarea unei probe de 50 ml scursă pe la partea inferioară a tubului cantitatea de suspensii la 14 minute și apoi din alt tub la 84 minute. Raportul dintre procentul de suspensii depus la 14 minute și cel depus la 84 minute, respectiv între procentul de suspensii depuse cu viteza minimă de sedimentare de 1,2 mm/s și cele cu viteza minimă de sedimentare de 0,2 mm/s formează indicele de sedimentare. Calculul se face ca la punctul (9).

Pentru apele naturale, netratate, cercetările lui Castalschi au arătat că pentru scopuri practice, se pot limita determinările numai la stabilirea procentului de suspensii cu viteza minimă de sedimentare de 1,2 mm/s și 0,2 mm/s adică fără a mai avea nevoie de determinările intermediare, așa cum se arată la punctul (9) pentru apele reziduale sau tratate cu coagulanți. Eroarea obținută prin înlocuirea curbei trasate, în urma experiențelor făcute la intervale dese, față de linia dreaptă ce ar uni cele 2 puncte corespunzătoare procentului suspensiilor cu viteza de 1,2 mm/s și cu 0,2 mm/s nu este mai mare de 6%. In consecință, la calculul decantoarelor pentru apele naturale se pot folosi diagrame construite numai pe baza indicelui de sedimentare stabilit experimental.

14. Se umplu cele 10 tuburi conice și apoi pe rînd, la intervale de timp stabilit în funcție de durata decantării conform tabelului de la punctul (9), se iau probe din partea de deasupra lichidului, de la aceiași adîncime din toate tuburile și măsurînd la fiecare probă după recoltare și volumul ei. Probele se iau de la așa adîncime, încît să nu agite sau tulbure sedimentul. Se determină suspensiile din fiecare probă gravimetric și se construiește o diagramă.

* * *

Datorită diagramelor făcute pe baza determinărilor arătate și care se pot executa folosind trusa cu aparatura descrisă, se pot preciza următoarele :

— Dacă suspensiile din apa de alimentare industrială, din apa destinată a fi reluată în circuit sau din apa reziduală evacuată, pot fi reținute sau nu prin decantare.

— Dacă decantarea simplă este suficientă sau este nevoie de coagulanți (tratare chimică).

— Care este eficacitatea decantării apelor, cu sau fără tratare chimică, respectiv a instalațiilor.

— Care este timpul optim de decantare.

— Care este gradul de limpezire a apei, ce se poate obține prin decantare.

— Care este volumul sedimentului depus.

— Care este înălţimea stratului de sediment depus în funcţie de timp.

— Care este umiditatea sedimentului depus.

— Care este tasarea sedimetului depus.

In general, determinările acestea trebuie făcute imediat după recoltarea apelor, deci chiar la faţa locului sau în fabrică, evitînd orice întîrziere cu transportul, schimbarea de temperatură, etc, care ar putea influenţa determinările făcute ulterior recoltării.

Aparatura şi trusele descrise permit efectuarea lucrărilor la faţa locului, imediat după recoltare, împlinind astfel una din primele condiţii pentru ca rezultatele determinărilor să poată fi luate în considerare.

Bibliografie

[1] *Negulescu M.*: Canalizări. (Curs Facultatea de hidrotehnică, Litegr. Invăţ. Bucureşti, 1955.

[2] . * . : Tratamentul apelor reziduale, vol. II, (Studiu sinteză) Poligr. I.D.T., Bucureşti, 1955.

[3] . * . : Documentare cu functionare continuă, Prescripţii de proiectare STAS R. 3620—52.

[4] *Ghdniev N. N., Abramov N. N. şi Pavloa V. I.*: Alimentări cu apă (trad. din limba rusă) Edit Min. Construcţiilor, Bucureşti 1953.

[5] *Sigerin G. G. şi Demidov L. G.*: Canalizare pe II Moscova, 1951.

[6] *Kojinov V. F.*: Epurarea apei potabile şi a apei de la industrii. Moscova 1952.

[7] *Imheff K.*: Taschenbuch der Stadtentwässerung. München, 1954.

[8] *Lurie L. I. şi Ribnicova A. I.*: Metode de analiză chimică a apelor industriale. Moscova, 1953.

★

МЕТОД И АППАРАТУРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЕЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗВЕСЕЙ В ПИТАЮЩИХ И СБРАСЫВАЕМЫХ БОДАХ

В статье описывается метод и сконструированный автором аппарат, при помощи которого возможно определение характеристики взвесей в промышленных или отработанных водах, с целью проектирования отстойных установок.

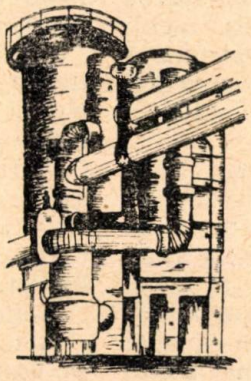
Предложенный автором набор, содержащий описанную аппаратуру, допускает выполнение определений непосредственно после отбора проб на местах или на заводе, исключая таким образом ошибки вызываемые запозданием определения, происходящем при отправке пробы в лабораторию.

★

EINE METHODE UND APPARARATUR FÜR DIE BESTIMMUNG DER CHARAKTERISTIKEN DER AUFSCHLÄMMUNGEN IN DEN KLÄRANLAGEN DER SPEIWASSER UND ABWASSER

Der Artikel beschreibt die Methode und die vom Verfasser verfertigte Apparatur, wodurch die Feststellung der im Spei — oder Abwasser in Schwebe befindlichen Charakteristiken ermöglicht wird und die bei der Planung von Kläranlagen in Betracht kommen.

Die vom Verfasser vorgeschlagene Ausstattung ermöglicht die sofortige Bestimmung der an Ort und Stelle oder in Betrieben entnommenen Proben und beseitigt dadurch fehlerhafte, durch Verspätung hervorgerufene Bestimmungen der ins Labor gesandten Probeentnahmen.



PROGRESE IN TEHNOLOGIA INSECTICIDULUI 1, 2, 3, 4, 5, 6 HEXACLORCICLOHEXAN

Dr. V. IONESCU

Hexaclorciclohexanul, cunoscut azi sub diferite denumiri comerciale ca : „Hexacloran", „Gamexan", „Nitroxan", „Analcid", etc, a fost preparat pentru prima oară în anul 1825 de Mihael Faraday, prin introducerea clorului în benzen sub acțiunea razelor solare. Ulterior el a făcut obiectul a numeroase cercetări. Astfel în 1833 Mitscherlich descrie descompunerea sa prin baze tari în triclorbenzen. In anul 1836 Peligot și Laurent i-au determinat constituția arătînd că la fiecare atom de carbon al nucleului benzenic este legat un atom de hidrogen și un atom de clor. In anul 1884 Meunier constată prezența în produsul obținut prin clorurarea benzenului la fierbere sub acțiunea luminii a doi stereoizomeri, care se diferențiau foarte mult prin proprietățile fizice, iar în anul 1891 Mattews modificînd condițiile de experimentare obține cu bune randamente izomerii alfa și beta.

In anul 1912 Van der Linden stabilește existența a încă doi izomeri și anume izomerul gama și delta, iar mai tîrziu Kauer descoperă izomerul epsilon.

Recent au fost sintetizați prin clorurarea fotochimică a tetraclorciclohexenei încă doi izomeri noi ai HCH, eta și teta.

Eta are punctul de topire 89,8...90,6°, iar teta n-a fost încă izolat. Eta a fost izolat și din HCH-ul preparat prin clorurarea fotochimică a benzenului.

Intrebuințarea în Franța a HCH-ului ca insecticid a fost rezultatul lucrărilor lui Dupiré, care l-a experimentat în anul 1942 la Centrul Național de Cercetări Agronomice din Versailles asupra gîndacului de Colorado, după care prezintă un memoriu în anul 1943 împreună cu Raucourt la Academia de Agricultură din Franța asupra acțiunii insecticide a hexaclorciclohexanului. Producția industrială a HCH începe abia în anul 1945. In ceea ce privește acțiunea insecticidă a HCH, față de unele insecte este de 10 ori mai puternică decît a DDT și se folosește cu succes în locuințe, vagoane, silozuri de cereale precum și pentru combaterea lăcustelor, malariei, paraziților animalelor domestice etc. Este interesant de amintit că acest produs a fost utilizat în timpul războiului din 1914, pentru producerea ceței artificiale.

Proprietățile fizico-chimice a hexaclorciclohexanului

Produsul tehnic se prezintă sub forma unor cristale albe cu punctul de topire cuprins între 115 și 130°C.

HCH tehnic este un amestec format din 6 izomeri α, β, γ, δ, ε și η, în proporții diferite după metoda utilizată la fabricație la care se adaugă cantități mici de subproduși, rezultați prin reacții de substituție la hexaclorciclohexan sau datorită altor reacții secundare. Acești componenți secundari sînt : monoclorbenzen, orto și paradiclorbenzen, policlorciclohexene, hepta și octaclorciclohexan.

Riemschneider afirmă că policlorciclohexenele pe care le-a izolat în stare pură (δ pentaclorciclohexena și cei trei izomeri ai tetraclorciclohexenei) au miros de mucegai și că acești produși imprimă HCH-ului tehnic mirosul specific de mucegai.

Dacă admitem pentru inelul ciclohexanic o structură neplană ar fi posibil teoretic ca 1, 2, 3, 4, 5, 6 hexaclorciclohexanul să aibe un număr de 16 stereoizomeri, iar după date mai recente un număr de 13 stereoizomeri.

Pînă în prezent se cunosc un număr de 7 izomeri, din care 6 s-au identificat în produsul tehnic de HCH și s-au izolat în stare pură.

Acești 6 izomeri au următoarele puncte de topire :

α	157,5...158°
β	309°
γ	112...112,8°
δ	138...138,4°
ε	218,5...219,3°
η	89,8...90,6°

Activitatea insecticidă a HCH se datorește în mod esențial izomerului gama, singurul dotat în mod practic cu acțiune insecticidă.

Procentul acestor izomeri conținuți în probe diferite de HCH tehnic, poate să difere foarte mult, diferențele datorîndu-se condițiilor de clorurare a benzenului și a metodei întrebuințate. Se dă mai jos compoziția medie a unei cantități curente de HCH tehnic :

izomer α	65—70%
„ β	5—6%
„ γ	10—13%
„ δ	6—8%
„ ε	3—6%

Cînd clorurarea se face la soare, în prezență de hidroxid de sodiu, procentul de izomer γ este de 12%, după alte date de literatură, izomerul γ conținut în amestecul brut de izomeri este în proporție de 10 — 12%.

Cînd clorurarea benzenului se face la întuneric cu promotor (azoizobutironitril) și la o temperatură de 70°, procentul de izomer γ se ridică la 20%.

In procedeul care se aplică azi la unele uzine chimice prin clorurarea benzenului în prezența gheței, se obține un procent de izomer γ de cca 15%.

Izomerii HCH conținuți în produsul tehnic se descompun mai încet sau mai repede în prezența unei soluții de hidroxid de sodiu în alcool metilic cu eliminare de acid clorhidric. Pe baza acestor viteze diferite de reacție se poate calcula cu oarecare aproximație conținutul în izomer γ.

Doza letală și remanența HCH

Doza letală pentru șoareci și șobolani este de 312-625 mg/kg.

Pentru iepuri, doza letală a izomerului γ este de 100 mg/kg., iar pentru cîini de 50—100mg/kg.

Izomerul γ este de 100 ori mai activ, decît izomerii α și β și de 1000 ori mai activ decît izomerul δ.

In ceea ce privește remanența HCH, comparativ cu aceea a DDT-ului este mai redusă și anume cu circa 50%, în schimb acțiunea toxică inițială a HCH este mult mai rapidă.

Din cauza importanței mari pe care a căpătat-o această substanță insecticidă, fiind cerută în cantități din ce în ce mai mari pe piață, ea a făcut obiectul a numeroase cercetări, toate căutînd a găsi o metodă cît mai simplă de preparare și a mări în același timp procentul de izomer gama. Literatura citează numeroase metode și patente în legătură cu prepararea HCH și din această cauză am împărțit întregul material găsit în patru grupe indicînd din fiecare grupă cîteva metode care par a fi cele mai interesante.

Metode de obținere a hexaclorciclohexanului

Hexaclorciclohexanul se obține prin clorurarea benzenului, folosindu-se în acest scop cele mai variate condiții de lucru.

Adiția clorului la cele trei duble legături ale ciclului benzenic, este foarte complicată și ea se face prin reacții în lanț, inițiate de atomi și radicali liberi.

La început voi trece în revistă procedeele mai importante descrise în literatură, apoi voi indica acelea studiate la noi în țară și în special procedeele industriale aplicate în R.P.R.

Diferitele procedee de preparare a HCH se pot grupa astfel:

1. Clorurarea fotochimică a benzenului.
2. Clorurarea benzenului în prezență de catalizatori sau promotori cu expunere sau nu la lumină.
3. Clorurarea benzenului în diferiți solvenți inerți.
4. Clorurarea benzenului în prezența gheței.

1. *Clorurarea fotochimică*

— Un brevet din 1951, aplică un procedeu continuu de preparare a HCH, constînd în introducerea în mod continuu a unui amestec de vapori de apă, vapori de benzen și clor, într-un reactor iradiat cu o lumină activă artificială sau naturală, temperatura de reacție fiind menținută între 80...150°. HCH pe măsură ce se formează este antrenat de vaporii de apă.

— Un alt brevet clorurează benzenul în emulsie sau suspensie în apă sub acțiunea unei lămpi cu vapori de mercur, la o temperatură cuprinsă între 40...50°.

— Un brevet din 1952, constă în acțiunea clorului lichid asupra unui exces mare de benzen care să dizolve HCH-ul format. Reacția se face la o temperatură sub 60° și în prezența luminei actinice. După terminarea reacției, excesul de benzen se distilă la o temperatură suficientă, astfel ca HCH să se topească și prin răcire se solidifică sub formă de paiete.

— Un alt brevet analog cu cel descris mai sus indică raportul de 3—5 molecule de benzen la o moleculă de clor.

— Un procedeu fotochimic continuu de clorurare a benzenului descris în 1954, utilizează lumina actinică și procesul este astfel dirijat încît se obține în mod continuu un produs care prin îmbogățire atinge în cele din urmă 24% izomer gama.

— Un patent din 1950, clorurează benzenul la temperaturi cuprinse între +6° și +1°, pentru a evita reacțiile de substituție. Reacția de clorurare începe la +6° și se coboară pînă la +1° în prezența razelor date de o lampă cu mercur și în absența oxigenului.

—Un brevet din 1950 efectuează clorurarea într-un reactor de sticlă sau cuarț în care circulă în sens contrar curentul de benzen și clor expus la lumină.

— Un alt patent clorurează benzenul absorbit pe talc sau bentonită în prezența unei surse luminoase.

— Un patent din 1953 descrie un procedeu de preparare a HCH cu un mare conținut de izomer gama.

Prin iradierea a 10 kg benzen și 3,3 kg clor cu o lumină verde de o lungime de undă de 4 900 la 5 800 Å urmată de o răcire între 30...40° și o eliminare a benzenului prin distilare, se obțin cca 4 kg de HCH brut ce conține 30—50% izomer gama.

In U.R.S.S. și R.D.G. se fabrică pe scară mare HCH în instalații cu mers continuu, aplicîndu-se metoda fotochimică. Reactorul este constituit dintr-un turn de clorurare în interiorul căruia se găsesc lămpile de iradiere. Benzenul curge în contracurent cu clorul. Reactorul are în exterior o manta de răcire.

2. *Procedee utilizînd catalizatori sau promotori*

— Un patent din 1951 introduce clor 6—7% în greutate față de benzen, la o temperatură de 35...45°, în prezența unei mici proporții

de propilenă. Reacţia se poate produce la întuneric şi se obţine 10—15% izomer gama.

— Un alt patent efectuează clorurarea în prezenţa unor catalizatori ca : sulf, seleniu şi telur sau derivaţii lor cloruraţi.

— Un alt patent din 1950 conduce reacţia de clorurare a benzenului în prezenţă de arilmercaptani, acizi arilsulfonici sau derivaţii lor cloruraţi, astfel ca să reducă durata reacţiei şi să mărească randamentul în izomer gama.

3. *Clorurarea benzenului în solvenţi inerţi.*

— Un patent din 1951 clorurează benzenul într-un solvent inert în prezenţa luminii, la o temperatură cuprinsă între temperatura de solidificare a benzenului şi aceea a amestecului benzen solvent. Solventul poate fi de exemplu : tetraclorură de carbon.

— Un alt patent tratează sub reflux vaporii unui amestec de 100 kg benzen şi 100 kg CCl_4, cu clor în prezenţă de lumină solară.

Se obţine un produs care ar conţine între 60—80% izomer gama.

— Un alt patent din 1952 introduce clor într-un amestec lichid de benzen şi hidrocarburi alifatice parţial clorurate, supunînd amestecul luminei actinice, temperatura de clorurare fiind cuprinsă între 0° şi 50°. Se obţine un produs cu cel puţin 20% izomer gama.

4. *Clorurarea benzenului în prezenţa gheţei*

— O metodă olandeză din 1951 prepară HCH fără iluminare, prin introducerea de clor lichid într-un vas ce conţine benzen, ghiaţă şi o soluţie de hidroxid de sodiu. Se obţine un produs ce conţine 15% izomer gama.

In afară de aceste indicaţii de literatură cu privire la prepararea HCH tehnic mai amintesc două metode care se referă la prepararea izomerului gama.

Prima este foarte originală, un patent francez care pleacă de la pirogalol pe care îl hidrogenează, apoi se tratează cu HCl în stare născîndă spre a substitui oxidrilii cu clor, apoi produsul obţinut se tratează cu clor, cînd s-ar obţine izomerul gama al HCH. Nu se indică procentul de izomer gama obţinut prin această metodă.

A doua metodă indicată din 1954 constă în transformarea izomerilor inactivi de HCH şi în special a izomerului alfa, în izomer gama, în prezenţă de hidrosulfit de sodiu sau perclorat de potasiu. S-au făcut în laboratoarele noastre cîteva încercări de transformare a izomerului alfa pur în izomer gama după această metodă, însă fără rezultate pozitive.

Fabricarea HCH în ţara noastră

In cele ce urmează voi expune pe scurt studiile făcute la noi în ţară în legătură cu punerea la punct a unui procedeu de fabricare a HCH.

Un procedeu de preparare fotochimică a HCH, a fost pus la punct în laboratorul Acad. prof. C.D. Neniţescu de către dr. E. Ciorănescu şi dr. V. Vîntu, care apoi a fost aplicat în industrie în anul 1946.

Acest procedeu de fabricaţie constă în introducerea de clor gazos în benzen, în prezenţa unei soluţii de hidroxid de sodiu 2%. Operaţia se execută în baloane mari de sticlă la lumina soarelui.

Cu produsul fabricat pe această cale s-a putut combate în mod eficace epidemia de tifos exantematic din acea vreme.

Ulterior Acad. prof. C.D. Neniţescu şi dr. Alice Glatz în cadrul Academiei R.P.R. au făcut o serie de cercetări în vederea punerii la punct a unui procedeu tehnologic mai practic pentru fabricarea pe scară mare a HCH.

In acest scop s-au executat o serie de încercări, făcîndu-se clorurarea benzenului în prezenţa cloroformului, tetraclorurei de carbon, acidului clorhidric şi a diverse substanţe presupuse promotori, ca : peroxid de benzoil, persulfat de amoniu, toluen, dimercaptobenztiazol, disulfură de benzoil, disulfură de tetrametiltiuram în prezenţă de lumină solară, lampă cu incandescenţă sau la întuneric.

Din datele obţinute, izomerul gamma fiind dozat prin aplicarea metodei de analiză a acidului clorhidric eliminat cu potasă alcoolică, s-a constatat că benzenul uscat în prezenţă de peroxid de benzoil sau de disulfuri dă cele mai bune rezultate, obţinîndu-se un conţinut în izomer gama cuprins între 14—16%.

In anii 1950—1951 Acad. prof C.D. Neniţescu şi dr. Alice Glatz, au pus la punct un procedeu nou de preparare a HCH, nedescris în literatură, care constă în clorurarea benzenului la întuneric în fază lichidă, folosind ca promotor azoizobutironitrilul.

Condiţiile optime de lucru sînt următoarele :

— Clorurarea se execută la 70°, într-un vas emailat prevăzut cu manta de încălzire şi dispozitiv de agitare.
— Promotor 0,1% în greutate faţă de benzen.
— Se clorurează numai 30% din cantitatea de benzen introdusă în autoclavă.
— Capacitatea vasului 10 litri.
— Benzen introdus în reacţie, 6 litri.
— Timp de clorurare 15 ore.

Produsul rezultat din reacţie se antrenează cu vapori de apă pentru recuperarea benzenului.

HCH obţinut prin această metodă, conţine cca 20% izomer gama.

Randamentul faţă de benzenul şi clorul utilizat este de cca 75% ; desigur că într-o instalaţie industrială randamentul va fi mult mărit.

In anul 1952, la propunerea Acad. prof. C. D. Neniţescu s-a pus la punct într-o uzină chimică

obținerea HCH, după următorul procedeu care funcționează și în prezent.

Procedeul constă în introducerea de clor lichid, într-un timp foarte scurt cca 15—20 minute, într-o masă vîscoasă compusă dintr-un amestec de benzen, ghiață și soluție de hidroxid de sodiu.

Vasele în care se face reacția sînt din lemn cu o formă troconică și au următoarele dimensiuni :

$$\varnothing_M = 1 \text{ m.}$$
$$\varnothing_m = 0{,}84 \text{ m.}$$
$$l = 1{,}40 \text{ m.}$$

La sfîrșitul reacției, temperatura în vasul de clorurare ajunge la maximum 50°. Produsul rezultat din reacție se depune la fundul vasului ; el este un amestec de cristale de HCH într-o soluție benzenică. Cristalele se separă prin filtrare și ele conțin în medie cca 7,5% izomer gama, iar soluția benzenică conține cca 13% izomer gama. Conținutul în izomer gama a fost determinat prin metoda cromatografică.

100 kg HCH perfect uscat, fabricat după această metodă conține :

73,1 kg HCH cristale obținute prin filtrare cu 8,86% izomer gamma.

26,9 kg HCH cristale obținute din soluția benzenică, cu 34,4% izomer gamma.

Din aceste date reiese că HCH fabricat prin această metodă conține în medie 15,71% izomer gama. Cristalele de HCH sărace în izomer gama (cele 73,1 kg) conțin 20,5% din cantitatea totală de izomer gamma rezultată din fabricație, pe cînd cristalele obținute din soluția benzenică (cele 26,9 kg) conțin 79,5% din cantitatea totală de izomer gama formată.

Concomitent cu punerea la punct a acestui procedeu, la aceiași uzină s-a experimentat în pilot de către tov. ing. Scodigor o aparatură continuă de preparare fotochimică a HCH-ului.

Instalația pilot a fost proiectată și executată pe baza unor indicații date în literatura sovietică.

Instalația de clorurare constă din 5 coloane de sticlă așezate în cascadă prin care curge benzenul în contracurent cu clorul. Coloanele de sticlă sînt iradiate cu becuri obișnuite de 500 W.

Cu această aparatură s-a obținut un produs cu un conținut între 12—13% izomer gama.

De asemenea, s-a mai studiat la aceiași uzină în anul 1952—1953 de către tov. ing. St. Lupan și ing. Scodigor un procedeu de clorurare a benzenului la temperaturi scăzute (—25°).

Operația de clorurare constă în introducerea de clor lichid gazeificat, într-un amestec de saramură, benzen și leșie, răcit mai întîi sub agitare pînă la —25°.

Nu avem date în ceea ce privește conținutul în izomer gama a produsului rezultat din reacție.

Ca o concluzie asupra diferitelor procedee industriale descrise, reiese că cele mai practice și cu randamente satisfăcătoare și cu un conținut în izomer gama mulțumitor, ar fi următoarele :

— Procedeul cu ghiață, care constă dintr-o aparatură foarte simplă și cu o productivitate foarte mare. (In prezent în R.D.G. se aplică, de asemenea, acest procedeu cu ghiață la prepararea HCH).

— Procedeul continuu aplicat în U.R.S.S. și în R.D.G. care constă în clorurarea fotochimică a benzenului în fază lichidă, prin utilizarea unui reactor sub formă de coloană sau a mai multor reactoare în serie, răcite în interior sau scufundate în apă și în care benzenul circulă în contracurent cu clorul.

— Clorurarea benzenului la întuneric în fază lichidă, folosind ca promotor azoizobutironitrilul, metodă ce dă un produs brut cu un conținut în izomer gama de cca 20%.

Bibliografie:

[1] . * . : Buletin științific de științe tehnice și chimice tom. III, nr. 1, 1951.

[2] . * . : L'industrie chimique et phosphates réunis, vol. XLI, febr. 1954, nr. 439. De l'hexachlorcylohexane à lindane.

[3] . * . : Chemical Engineering, X, 1954. Continuous chlorination is key to BHC process.

[4] *Kolka I. A., Orloff D. Starold* și *Griffing E. M.* : J. Am. Chem. Soc. nr. 76, 5, VIII, 1954, pag. 3941 Two New Izomers of Benzen Hexachloride.

[5] *Focșăneanu I. J.* : Revista de Chimie nr. 7, 1955. Din problemele hexaclorciclohexanului.

[6] *Lazarev N. V.* : Substanțe chimice nocive în industrie. vol. I, pag. 233 și 251.

★

ДОСТИЖЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ИНСЕКТИЦИДА 1, 2, 3, 4, 5, 6 — ГЕКСАХЛОРЦИКЛОГЕКСАН

Описываются наиболее важные методы производства гексахлорциклогексана, приведенные в литературе по специальности.

Рассматриваются проведенные в РНР исследования по вопросу выработки данного продукта.

★

FORTSCHRITTE IN DER TECHNOLOGIE DES INSEKTENTÖTERS 1, 2, 3, 4, 5, 6 — HEXACHLORCYCLOHEXANS

Der Artikel umfasst die wichtigeren, in der Literatur veröffentlichten Herstellungsverfahren des Hexachlorcyclohexans und insbesonders der in der R. V. R. durchgeführten Forschungen über die Herstellungsweise dieses Produktes.

METODĂ COLORIMETRICĂ PENTRU DETERMINAREA OXIZILOR DE AZOT, IN INSTALAȚIILE DE FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC ȘI ACIDULUI AZOTIC

Ing. RAISA PETCOV

Metoda colorimetrică pentru determinarea oxizilor de azot în industria acidului sulfuric și azotic a început a fi aplicată în U.R.S.S. din anul 1936. Ea prezintă un mijloc simplu și eficace pentru controlul și conducerea procesului tehnologic.

Metodele vechi de control nu permit să cunoaștem dereglarea procesului tehnologic în faza inițială, ci numai după ce el a avut loc și s-a pierdut o cantitate apreciabilă de acid azotic cu gazele reziduale.

Pentru ca, controlul să nu rămînă decalat de procesul tehnologic și să poată fi folosit operativ în vederea prevenirii deranjamentelor de fabricație, el trebuie să satisfacă două condiții :

a) punctele de control să fie astfel alese încît să indice imediat orice variație în desfășurarea procesului tehnologic.

b) să fie rapid și destul de sensibil.

Metodele vechi nu satisfac aceste condiții în vederea unei conduceri operative a procesului de fabricație.

Datorită volumului mare al fazei lichide, dereglarea procesului tehnologic se resfrînge destul de tîrziu asupra ei, spre deosebire de faza gazoasă, care reacționează imediat, indiferent de locul dereglării procesului tehnologic, iar pierderile în oxizi de azot cresc imediat. Conținutul oxizilor de azot în gazele de evacuare constituie indiciul de bază, după care se poate, fără eroare și la timp, descoperi dereglarea procesului în camere sau turnuri. Acest indiciu însumează funcționarea întregului sistem.

Pe lîngă metodele uzuale, metoda colorimetrică are drept scop să permită muncitorului care conduce procesul tehnologic să găsească rapid și operativ deranjamentul și să-l înlăture.

Conținutul oxizilor de azot în gazele de evacuare permite în mod practic și obiectiv să judecăm calitatea lucrului a fiecărui schimb. Astfel nomograma alăturată (fig. 1) ne dă consumul specific de acid azotic în funcție de conținutul în oxizi de azot a gazelor ($SO_2 + SO_3$). Exemplu : din ecuația arderei piritei :

$$4FeS_2 + 11\ O_2 = 8SO_2 + 2\ Fe_2O_3$$

reiese că concentrația gazelor ($SO_2 + SO_3 = a\%$) și conținutul de oxigen ($b\%$) în gazele de ardere sînt legate prin relația :

$$b = 20{,}9 - 1{,}33\ a.$$

Deoarece pentru două volume de SO_2 se consumă 1 volum de O_2, concentrația O_2 în

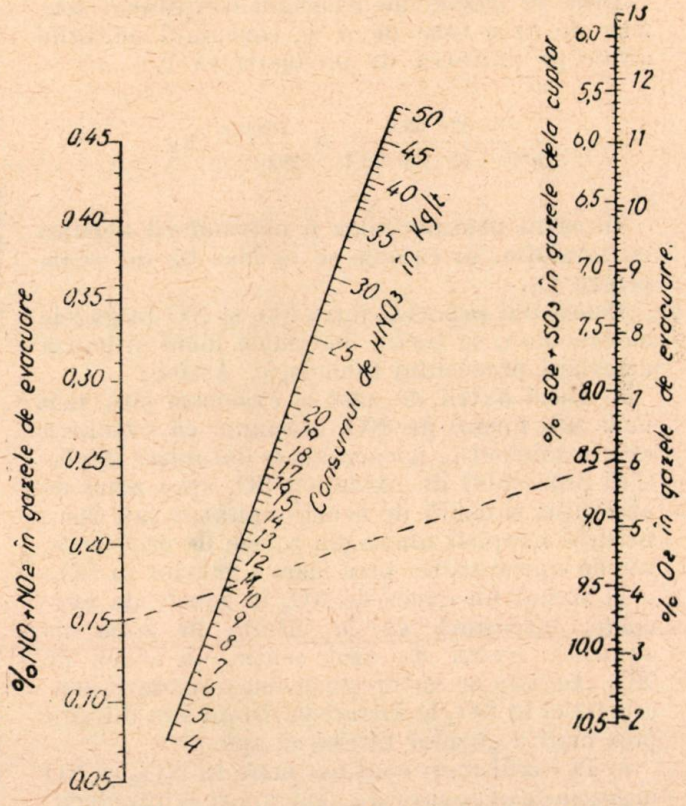


Fig. 1. Nomograma pentru determinarea pierderilor de acid azotic cu abgaze în instalații de fabricarea acidului sulfuric în turnuri.

gazele de evacuare ($C\%$) este legată de concentrația inițială a gazelor prin relația :

$$C = \frac{20{,}9 - 1{,}33\ a - 0{,}5\ a}{100 - 1{,}5\ a} \cdot 100 = \frac{2090 - 183\ a}{100 - 1{,}5\ a}\%$$

sau :

$$a = \frac{100\ C - 2\ 090}{1{,}5 - 183}\%$$

Admițînd un randament de transformare a SO_2 de 98%, volumul de gaze necesar pentru o tonă de H_2SO_4, va fi :

$$V_1 = \frac{1\ 000 \cdot 22{,}4 \cdot 100}{98 \cdot a \cdot 0{,}98} = \frac{23\ 300}{a}\ m^3 \text{ (la } 0^\circ \text{ și } 760\ mm\ Hg).$$

La evacuare, volumul de gaze pe 1 t de H_2SO_4 se reduce la :

$$V_2 = \frac{23\,300}{a} \cdot \frac{100 - 1{,}5\ a}{100} = \frac{23\,300}{a} - 350\ m^3$$

Dacă în locul valorii a, introducem valoarea lui C, obținem :

$$V_2 = \frac{23\,300\,(1{,}5\,C - 183)}{100\,c - 2\,090} - 350 = \frac{35\,324}{20{,}9 - C}\ m^3.$$

Dacă în gazele de evacuare conținutul oxizilor de azot este de x %, consumul acidului azotic pe unitatea de producție va fi :

$$\frac{35\,324 \cdot 63x}{(20{,}9 - C) \cdot 100 \cdot 22{,}4} \cong \frac{1\,000\ x}{20{,}9 - C}\ kg.$$

In cazul neetanșărilor și pătrunderii aerului în instalație, în calcule se va face uz de scala pentru O_2.

Cunoscînd raportul între NO_2 și NO în gazele de evacuare, se poate determina locul și cauza dereglării procesului tehnologic. Astfel :

a) Dacă oxizii de azot la evacuare sînt mai mult sub formă de NO, înseamnă că oxidarea este insuficientă ; iar aceasta se datorește deplasării procesului de oxidare a SO_2 spre zona de absorbție, cauzată de neuniformitatea sau insuficiența stropirii uneia din zonele de producție, sau de concentrația prea mare a gazelor în SO_2.

b) Avînd un exces de NO_2 în gazele de evacuare, înseamnă că la intrare în zona de absorbție oxizii de azot conțin un exces de NO_2. Aceasta se datorește deobicei scăderii concentrației în SO_2 la intrare în sistem sau diluării prea mari a gazelor nitrice cu apă.

c) In cazul unui conținut mare în NO_2 și NO în gazele de evacuare și a unui raport echimolecular stabilit, se poate trage concluzia că turnurile finale funcționează defectuos. De aci se poate deduce, fie că stropirea în turnurile Gay-Lussac nu este suficientă, fie că temperatura acidului este prea ridicată.

Din cele de mai sus reiese că pentru a putea determina locul dereglării procesului tehnologic, este necesar să avem posibilitatea de a cunoaște compoziția gazelor de evacuare în orice moment.

Controlul analitic obișnuit (metoda cu balonașe evacuate) nu este operativ, prin faptul că durează mult timp și necesită analiști experimentați.

In 1936 I. N. Cuzninîh și E. Ja. Turhan au propus metoda colorimetrică, care permite într-un mod simplu și rapid să se determine conținutul în NO_2 și NO al gazelor.

Metoda se bazează pe faptul că NO_2 este de culoare galben-brună, iar NO este incolor.

Intensitatea coloratiei gazului, la aceiași grosime a stratului, este proporțională cu concentrația NO_2. Lăsînd să se oxideze NO la NO_2 se poate determina și suma $NO + NO_2$.

Cunoscînd analiza gazelor de evacuare se poate :

a) supraveghea îndeaproape procesul și cunoaște consumul specific de HNO_3 ;

b) determina dereglarea procesului cu mult înainte ca anomalia fazei gazoase să se resfrîngă asupra fazei lichide ;

c) pe baza raportului între NO și NO_2 să se cunoască gradul de oxidare și deci să se determine locul unde trebuie căutată cauza care duce la un consum ridicat de HNO_3 ;

d) regla gradul de oxidare NO, asigurînd o bună absorbție în turnurile Gay-Lussac.

Construcția colorimetrului

Aparatul (fig. 2) este format din cîteva tuburi de sticlă (**1**) de aceeași dimensiune, umplute cu gaz, avînd concentrații de NO_2 bine stabilite. Aceste tuburi sînt etaloane.

Practic s-a constatat că pentru analiza gazelor de evacuare unde suma oxizilor de azot

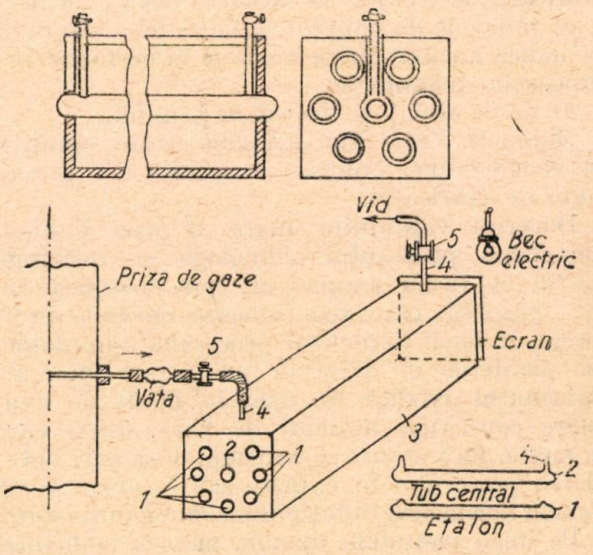


Fig. 2. Colorimetru :
1 - tuburi etalon ; *2*—tub central ; *3*—cutie ; *4*—ștuțurile tubului ; *5*—robinete

de obicei nu depășește 0,3 %, sînt suficiente 6—7 etaloane în tuburi de sticlă de 1 m lungime.

De obicei ele conțin NO_2 în următoarele concentrații : 0,00 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20 ; 0,25 ; 0,30 %.

Etaloanele se montează într-o cutie (**3**) de 15 × 15 cm avînd lungimea egală cu a tuburilor etalon.

După cum se vede din fig. 2, în centrul aparatului se montează tubul (**2**) pentru gazele de analizat. El are două ștuțuri (**4**) prevăzute cu robinete de sticlă (**5**). Unul din capetele tubului este legat de turn sau conducta de unde se ia proba. Celălalt capăt se leagă de un punct al

sistemului unde avem o presiune mai mică decît în punctul în care se ia proba.

Etaloanele se montează în jurul tubului central, fapt care permite compararea şi deci calcularea concentraţiei NO_2.

Pentru gazele ce conţin 0,3—1,5% NO_2 + +NO, lungimea tuburilor etalon se reduce la 50 cm, iar pentru gazele cu 3% NO_2 + NO, la 20 cm.

Cu cît conţinutul în NO este mai mare, cu atît şi oxidarea la NO_2 are loc mai energic şi deci, pentru a avea rezultate corecte, este necesar ca trecerea gazelor prin tubul de probă să se facă mai rapid.

Prima citire care arată conţinutul în NO_2 în gaze, se face în momentul trecerii lor prin tub; după aceasta se închid robinetele şi se lasă gazele în tub un timp oarecare pentru ca să se oxideze $NO \rightarrow NO_2$ (pentru gazele de evacuare este suficient 10—15 minute). Deoarece NO nu se oxidează total, nici după o oră, trebuie aplicate corecţii.

Pentru a avea rezultate corecte este necesar a se respecta următoarele :

— Gazele să fie filtrate în prealabil de picături şi ceaţă de H_2SO_4 prin tuburi de 50—70 mm cu $d = 7 — 11$ mm în care se introduce un tampon de vată de asbest, hîrtie sau sticlă. El trebuie schimbat periodic, în funcţie de impurificarea gazelor.

— In punctele unde umiditatea gazelor este mare, pe lîngă filtrarea lor, este necesar şi uscarea cu P_2O_5, $CaCl_2$ sau sulfat de cupru anhidru, spre a evita reacţia :

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

(de exemplu la intrarea gazelor în primul turn Gay-Lussac).

— Tubul central de probă trebuie spălat şi uscat periodic.

— Conducta de aducţiunea gazelor să fie cît mai scurtă şi perfect etanşă, spre a evita pătrunderea aerului atmosferic.

— Temperatura gazelor şi a etaloanelor să nu difere prea mult.

— Iluminarea tuburilor să se facă cu lămpi mate şi suficient de puternice.

Corecţii

Graficul din fig. 3 permite citirea directă a conţinutului de NO. Cele două grafice sînt întocmite pentru un conţinut de 5 şi 7% O_2, temperaturi + 30° ; + 15° şi —5°C ; timpul între cele două determinări este de 15 minute.

Fiecare grafic are două scări : dreapta indică diferenţa între prima şi a doua determinare şi stînga rezultatul final asupra conţinutului în NO corectat. Pentru alte condiţii trebuie calculate din nou corecţiile din ecuaţia vitezei reacţiei de oxidare NO în NO_2.

Fig. 4 indică schematic instalaţia pentru prepararea etaloanelor — oxidul de azot se pre-

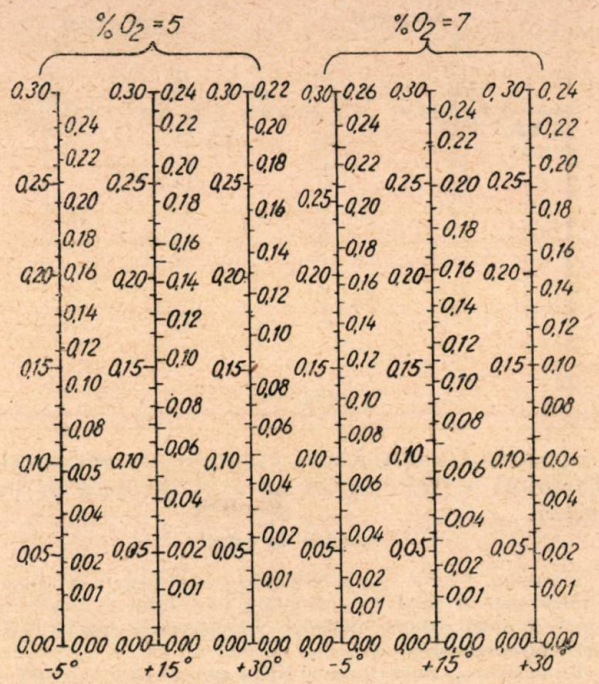


Fig. 3. Graficul pentru calculul real al conţinutului de NO în gaze (cu corecţia pentru oxidarea incompletă).

pară din KNO_3 şi KJ adăugînd H_2SO_4 de 50%. Se colectează şi se păstrează pe apă în aspiratorul 5.

Microbiureta (2) este prevăzută la un capăt cu un robinet şi sticle de nivel cu mercur (4), iar la celălalt capăt un robinet cu patru căi.

Tubul (1), cu volumul bine determinat, se spală, se usucă şi se evacuează aerul. Spre a

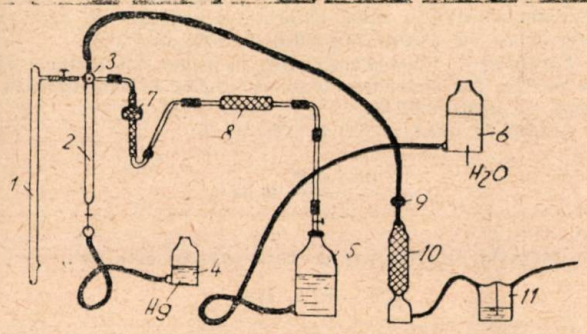


Fig. 4. Schema instalaţiei de prepararea etaloanelor : *1*—tub etalon; *2*—microbiuretă; *3*—robinet cu patru căi; *4, 6*—vase de nivel; *5*—aspirator cu NO; *7, 8, 9, 10* şi *11*—vase cu substanţe de uscare H_2SO_4, $CaCl_2$ şi P_2O_5

spăla robinetul cu patru căi (fig. 4 a), acesta se deschide în poziţia *A* introducînd oxid de azot în microbiuretă.

Se trece robinetul în poziţia *B* evacuînd conţinutul microbiuretei. Se trece apoi din nou robinetul în poziţia *A* şi se introduce în microbiuretă cantitatea calculată de oxid, se deschide robinetul în poziţia *C* şi se trece aer uscat spre a îndepărta oxidul de azot. După aceasta se

deschide robinetul în poziția *B* și se trece tot oxidul de azot în tubul (**1**) ;se trece apoi robinetul

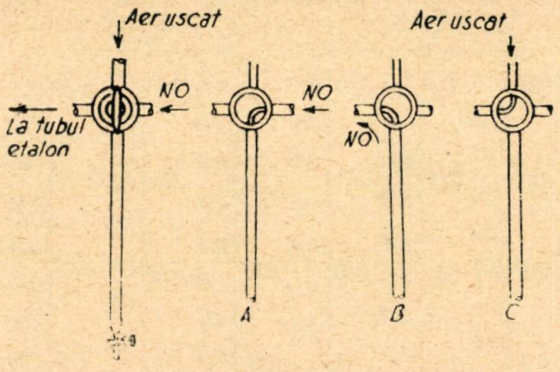


Fig. 4 a.

în poziția *C* completînd volumul cu aer uscat. Etalonul astfel umplut cu oxid de azot se sudează.

Exemple de calcul

Exemplul 1: Fie concentrația NO_2, determinată în timpul trecerii gazelor prin tub, de 0,02 % în volume. La determinarea a doua (după oxidarea NO, trecerea gazelor fiind oprită) concentrația NO_2 este de 0,11 %.

Prin urmare, concentrația în NO_2 a crescut cu 0,11 — 0,02 = = 0,09 %. Aceste 0,09 % s-au putut forma numai din NO și anume din cantitatea echivalentă în volum, pe care-l ocupă și NO_2.

Comparînd cifrele 0,02 % NO_2 și 0,09 % NO, vedem că avem o cantitate mult mai mică de NO_2 decît NO. Pentru a clarifica gradul de oxidare a gazului, îl vom exprima în procente.

Conținutul în NO_2 va fi :

$$\frac{0{,}02 \cdot 100}{0{,}11} \cong 18\,\%.$$

Conținutul în NO va fi : 0,11 — 0,02 = 0,09 sau 100 — 18 = = 82 % din cantitatea totală a oxizilor de azot.

Din cele de mai sus se deduce că gazele sînt extrem de puțin oxidate. Pentru o bună absorbție a oxizilor de azot este necesar ca să avem conținutul de NO_2 de 50 %.

Exemplul 2: Concentrația NO_2 la prima determinare este de 0,08 %, iar concentrația sumei oxizilor la determinarea a doua s-a găsit 0,12 %.

Gradul de oxidare NO în NO_2 va fi :

$$\frac{0{,}08 \cdot 100}{0{,}12} \cong 67\,\%$$

iar raportul lui NO față de suma oxizilor este de :

$$100 - 67 = 33\,\%$$

Din cele de mai sus se vede că gazele sînt supraoxidate ; adsorbția lor optimă, nici în acest caz nu este asigurată.

Metoda colorimetrică, deși nu este o metodă de mare precizie, totuși ea permite ca într-un mod simplu și rapid să se obțină date care permit conducerea procesului tehnologic în condiții optime.

Pentru a da posibilitatea muncitorilor la locul de muncă să poată controla într-un mod foarte simplu și rapid gradul de oxidare la sfîrșitul sistemului, s-a construit colorimetrul simplificat, descris mai jos (fig. 5, 5a) a cărui menire este operativă, iar nu de determinare.

Colorimetrul constă din trei țevi de fier de $l = 0{,}8$ m și $d = 15$—20 mm, ale căror capete sînt prevăzute cu discuri din sticlă fixate cu ajutorul mufelor. La unul din capete (cel opus din care se fac observațiile) este montat într-un cadru metalic, un ecran din sticlă, avînd sub sticlă hîrtie albă. Iluminarea se face cu un bec mat. (Becul obișnuit din cauza culorii gălbui nu poate fi utilizat).

Gazele de analizat, cu o viteză de circa 200 l/min trec prin țeava (**2**) iar apoi pătrund în spațiul de oxidare, țeava (**1**) de circa 1 litru. Cea mai mare parte a NO trece în NO_2. De aci

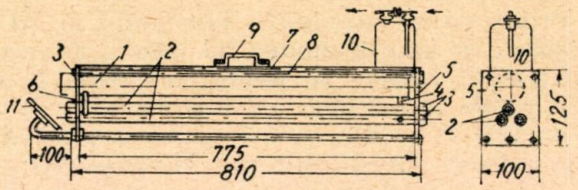


Fig. 5. Construcția colorimetrului simplificat :

1—Țeavă de oxidare cu diametrul de $1\frac{1}{2}''$ cu piuliță ; *2*—țeava de gaz cu diametrul 1/2" (3 buc) ; *3*—piuliță pentru țevile de gaz (6 buc) ; *4*—știft de legătură la țevi diametrul 10 mm (4 buc) ; *5*—peretele din față (100 × 125 × × 4 mm) ; *6*—peretele din spate (100 × 125 × 4 mm) ; *7*—capacul (775 × 100 mm) ; *8*—buloni (4 buc) diametrul 6 mm, l = 810 mm cu piuliță ; *9*—mîner ; *10*—regulator de debit ; *11*—ecran.

gazele trec în a doua țeavă (**2**) așezată paralel cu țeava prin care au intrat.

In cazul oxidării insuficiente, gazele din țeava a doua (după ce au trecut prin țeava (**1**) vor

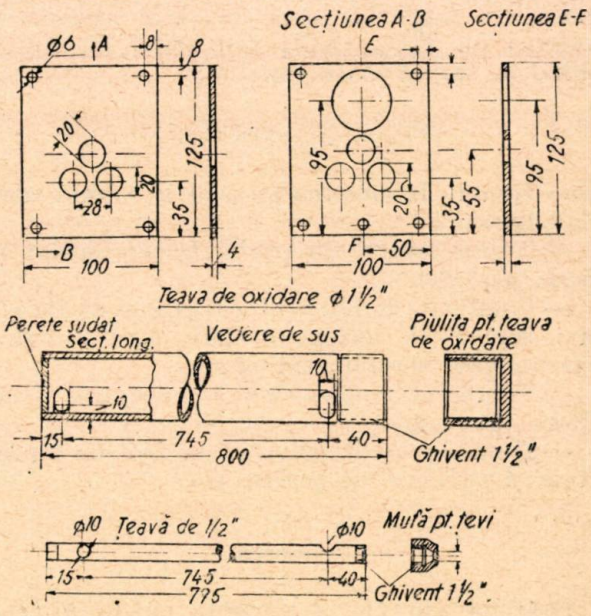


Fig. 5a

avea o colorație cu atît mai deschisă (în comparație cu cele din țeava **1**), cu cît conținutul în NO este mai mare. Viteza de oxidare NO în NO_2 este proporțională cu pătratul concentrației NO, prin urmare cu cît va fi mai mare conținutul gazelor în NO, cu atît gradul de transformare NO în NO_2 va fi mai mare în unitatea de timp.

In cazul supraoxidării, oxizii de azot la finele sistemului vor fi formați aproape exclusiv din NO_2. Coloraţia gazelor în ambele ţevi va fi identică. Diferenţa de coloraţie nu se va observa şi atunci cînd conţinutul de oxizi este în general mic.

Spre a putea deosebi uşor ultimele două cazuri, paralel cu cele două ţevi prin care

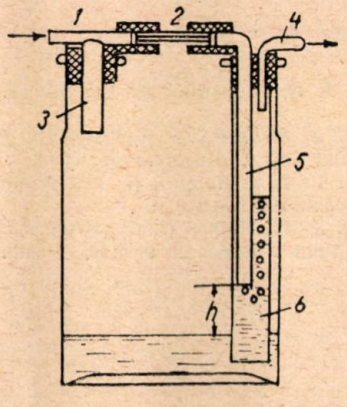


Fig. 6. Regulator automat de debit :
1 — ţeu ; *2* — capilară ; *3* — tub de legătură ; *4* — tub de ieşire ; *5* — tub de ieşire ; *6* — tub de barbotare ; *6* — tub exterior.

intră şi ies gazele, se montează o a treia ţeavă umplută cu aer (de control).

Comparînd coloraţia primelor două ţevi, cu cea de control, se poate deosebi conţinutul mic de oxizi de azot în cazul supraoxidării.

Din ultima ţeavă gazele trec printr-un regulator automat de debit de tip hidraulic (fig. 6).

Variaţiile de presiune înainte de capilara (**2**) se transmit prin ştuţul (**3**) lichidului care urcă sau coboară în ţeava (**6**) de închidere hidraulică, menţinînd practic un debit constant.

Viteza v de trecere a gazului este determinată numai de înălţimea h, adică de distanţa între suprafaţa lichidului şi vîrful ţevii de barbotare (**5**), $v = K\sqrt{h}$.

Regulatorul de debit se montează la capătul de ieşire al gazelor din colorimetru.

In instalaţie, colorimetrul se montează de preferinţă înaintea ultimului turn Gay-Lussac.

La aparatele noi construite trebuie pasivizate părţile metalice, în care scop se trec timp de 8—16 ore gazele cu o concentraţie ridicată în oxizi (de exemplu cele ce ies din primul turn Gay-Lussac).

După cum se vede aparatul funcţionează automat în mod continuu. Muncitorului îi sînt necesare doar cîteva secunde spre a observa coloraţia şi a-şi da seama de modul cum decurge absorbţia. Aparatul însă trebuie montat în punctele cele mai accesibile.

Metoda colorimetrică de determinarea oxizilor de azot se aplică întocmai şi uzinelor de acid azotic, începînd din anul 1940. Cele mai bune rezultate se obţin în general la gazele cu concentraţii mici de NO şi NO_2. In acest caz, gradul de polimerizare NO_2 în N_2O_4 este atît de mic încît poate fi neglijat.

Deoarece în instalaţiile de acid azotic, gazele sînt mult mai umede, fapt ce duce la condensări în colorimetru şi deci la denaturarea rezultatelor, se impune şi aci uscarea lor prealabilă. Pentru acest scop se utilizează sulfat de cupru calcinat la 400°C.

In cele ce urmează dăm rezultatele obţinute la una din uzinele de acid azotic din U.R.S.S. în perioada încercărilor de introducere în practica zilnică a colorimetrului. S-au montat 5 colorimetre :

1) pentru analiza gazelor înainte de primul turn de absorbţie ; cu etaloane de 13 cm lungime, avînd concentraţia de la 3—10% NO (intervale de 1%) ;

2) pentru analiza gazelor după primul turn de absorbţie cu etaloanele de 25 cm lungime, avînd concentraţii de la 1,5—5% NO_2 (interval de 0,5%) ;

3) pentru analiza gazelor după al doilea turn, cu lungimea etaloanelor de 50 cm, avînd concentraţia de la 0,7—2,1% NO_2 (interval de 0,2%) ;

4) pentru analiza gazelor după absorbţie,cu lungimea etaloanelor de 100 cm, avînd concentraţia gazelor de la 0,15—1,0% NO_2 (interval de 0,15%) ;

5) pentru analiza gazelor de evacuare (după absorbţia alcalină) cu lungimea etaloanelor de 100 cm, avînd concentraţia în NO_2 de 0,05% şi de la 0,1—0,7% NO_2 (interval de 0,1 %).

Rezultatele obţinute (în procente de volum $NO + NO_2$) :

1. Inaintea primului turn :

Metoda obişnuită :	8,4	7,7	8,9	8,9	8,13	8,9	8,5
Metoda colorimetrică :	8,0	7,5	8,5	9,0	8,5	9,0	8,5

2. După primul turn :

Metoda obişnuită :	3,8	4,5	5,1	4,8	4,2	3,8	4,2	4,1	4,5
Metoda colorimetrică :	3,5	4,5	5,0	4,8	4,5	4,0	4,0	4,5	4,5

.3 După absorbţie :

Metoda obişnuită :	0,45	0,46	0,60	0,57	0,55	0,50	0,52	0,50	0,51
Metoda colorimetrică :	0,45	0,45	0,55	0,55	0,50	0,50	0,50	0,50	0,48

4. După absorbţia alcalină :

Metoda obişnuită :	0,40	0,36	0,43	0,20	0,45	0,32	0,50	0,43	0,41
Metoda colorimetrică :	0,40	0,30	0,40	0,20	0,40	0,30	0,45	0,40	0,45

Mai jos se dau cîteva rezultate tipice ale controlului colorimetric a gazelor nitrice :

1. Inaintea primului turn :

$\%NO_2$	4,0	3,8	4,0	5,0	4,8	5,6	6,0	4,0	4,0
$\%NO_2 + NO$	8,8	8,5	9,0	9,0	9,0	9,0	10,3	8,5	8,0
% de oxidarea NO în NO_2	45	44,5	44,5	55,7	55,3	55,7	58	47	50

2. După absorbție :

$\%NO_2$	0,12	0,12	0,10	0,10	0,12	0,15	0,10	0,15	0,17
$\%NO_2 + NO$	0,67	0,68	0,65	0,70	0,65	0,75	0,70	0,60	0,70
% de oxidarea NO în NO_2	18,2	17,7	15,4	14,3	18,5	20,0	14,3	25,0	24,4

3. După absorbția alcalină :

$\%\ NO_2$	0,08	0,09	0,06	0,07	0,05	0,06	0,05	0,08	0,07
$\%\ NO_2 + NO$	0,22	0,21	0,23	0,35	0,28	0,26	0,30	0,50	0,50
% de oxidarea NO în NO_2	36	43	26	20	18	23	16,7	16	14

Reacția de oxidare NO în NO_2 are loc la un conținut bine determinat de oxigen — teoretic 7%, practic 5—6% O_2. Scăderea concentrației oxigenului sub 5% frînează simțitor reacția de oxidare, fapt ce poate fi constatat cu ajutorul colorimetrului montat după absorbție fără a face analiza obișnuită asupra conținutului de oxigen.

Aplicarea metodei colorimetrice la uzinele noastre de acid sulfuric și azotic va creea condiții optime de conducerea operativă a procesului tehnologic și de reducerea pierderilor de acid azotic.

Bibliografie:

[1] *Cuzminîh I. N.* : Controlul gazelor nitrice. Goshimizdat, 1946.
[2] *Carghin S. I., Petunov S. P.* și *Mitropolski I. S.* : Fabricarea acidului azotic, Goshimizdat, 1949.
[3] *Atroșcenco V. I.* și *Carghin G. I.* : Tehnologia acidului azotic, Goshimizdat, 1949.
[4] *Bencovschi S. V., Rainov C. C.* și *Smîslov I. I.* : Fabricarea acidului sulfuric în turnuri, Goshimizdat, 1940.

★

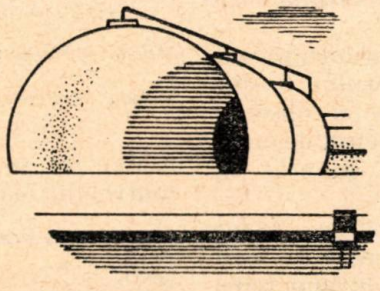
КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСЕЙ АЗОТА НА УСТАНОВКАХ ДЛЯ ВЫРАБОТКИ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Вкратце описывается колориметрический метод определения окисей азота на азотных и сернокислотных заводах, применяемый в СССР.

★

KOLORIMETRISCHE METHODE FÜR DIE BESTIMMUNG DER STICKSTOFFOXYDE IN DEN ANLAGEN DER SCHWEFELSÄURE — UND SALPETERSÄUREHERSTELLUNG

Es wird die kolorimetrische Methode für die Bestimmung der Stickstoffoxyde in den Betrieben der U.R.S.S. für Schwefel — und Salpetersäuren beschrieben.



TEHNICA SECURITĂȚII LA FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC

Ing. M. PASCU

Fabricarea acidului sulfuric atît prin procedeul de contact, cît și cu ajutorul oxizilor de azot comportă în unele etape ale fabricației pericole, care pot duce la accidente umane, dacă instalația este lipsită de măsurile respective de tehnica securității și dacă lucrul se desfășoară contrar regulilor de securitatea muncii.

Astfel,de-a lungul procesului de fabricație al acidului sulfuric apar manipulări de materiale fin divizate, reci sau fierbinți, care produc praf, apoi gaze de bioxid de sulf și trioxid de sulf extrem de nocive, se manipulează acid azotic sau se produc oxizi de azot pentru oxidarea bioxidului de sulf ; în sfîrșit acidul se încarcă în cisterne și damigene. Toate manipulările trebuie efectuate astfel încît să evite accidentele și efortul fizic.

La instalațiile noi trebuie luate la proiectare toate măsurile tehnice necesare pentru micșorarea degajării noxelor în zona de lucru și pentru mecanizarea operațiilor cu condiții grele de muncă.

In cele ce urmează vom analiza măsurile tehnice mai importante la etapele principale de fabricație și vom indica și regulile mai însemnate de lucru pentru evitarea accidentelor.

a) **Manipularea și depozitarea piritei.** Pentru producerea bioxidului de sulf se utilizează în fabricile de acid sulfuric în mod general, pirită concasată sau flotată și mai puțin sulful sau gipsul.

Indiferent de starea în care vine pirita, rampa de descărcare trebuie să permită o descărcare ușoară a materialului.

Cel mai rapid sistem și care asigură totodată și cel mai bine protecția muncii, dintre sistemele practicate, este descărcarea piritei, direct în depozit, linia ferată trecînd prin mijlocul depozitului, iar descărcarea materialului făcîndu-se pe ambele fronturi ale vagoanelor, indiferent de faptul dacă pirita vine sub formă de bulgări sau flotată.

In acest caz trebuie folosite vagoane cu fundul în pantă pe ambele fronturi, ca cele utilizate la transportul pietrei de calcar.

Descărcarea vagonului se face printr-o singură manevră, de un singur om, iar pirita se depozitează, după unghiul de taluz, într-o groapă de 4—5 m adîncime.

Acest sistem de descărcare are cea mai mare productivitate și nu necesită condiții grele de muncă, ca în cazul descărcării manuale din vagoanele obișnuite.

Contra prafului care se degajă prin rostogolirea materialului în depozit, care este mult mai mare în cazul că se descarcă pirită flotată, muncitorul trebuie să fie echipat cu mască contra prafului.

In acest scop este de preferat masca cu două cartușe filtrante montate pe cei doi obraji, deoarece pe lîngă că asigură o vizibilitate perfectă, are și o jenă la aspirație mai mică decît cea cu un singur cartuș filtrant, de ordinul 6—7 mm col. apă.

Depozitul nu necesită încălzire, deoarece încălzirea prin aeroterme, singura de luat în considerare datorită volumului mare de aer, contribuie la răspîndirea în mai mare măsură a prafului în aer.

In depozit, manipularea piritei se face cu greifere, cabina podului rulant fiind etanșă contra prafului și lucrînd la o suprapresiune de aer de 4—5 mm col. apă.

Aerul în cabină se introduce printr-un mic ventilator și este în prealabil filtrat.

Filtrul de praf trebuie curățat periodic.

Iarna aerul insuflat în cabina de comandă se încălzește electric.

Dacă pirita vine sub formă de bulgări, se concasează în concasorul cu fălci.

Alimentarea concasorului din greifer trebuie făcută în acest caz mecanizat, printr-un buncăr, folosindu-se un alimentator cu lanțuri sau ocilant.

Pentru reducerea zgomotului, concasorul se poate izola într-o boxă, iar captarea prafului se poate face printr-un sistem de ventilație cu absorbție locală în dreptul gurii de alimentare. Toate mecanismele în mișcare trebuie protejate prin apărători, iar motorul electric trebuie legat la pămînt.

Mecanicul de la căruciorul greiferului trebuie să semnaleze începerea lucrului greiferului, oamenilor care lucrează acolo, și să fie atent la coborîrea acestuia, ca sub el să nu se găsească muncitori.

La uscarea piritei de flotație, care se face în uscătoare rotative, trebuie să se ia măsuri contra prafului la evacuarea materialului, prin mantale protectoare închise și ventilate prin absorbție locală.

Pentru o antrenare cît mai mică de praf, uscătorul trebuie să fie de tip celular.

b) **Prăjirea piritei.** Prăjirea piritei se face în cuptoare verticale etajate, în cuptoare rotative sau în suspensie.

Problemele care privesc securitatea muncii sînt : scăpările de bioxid de sulf din cuptoare, problema alimentării cuptoarelor, evacuarea cenușei și prevenirea creșterii exagerate a temperaturii în sala de lucru.

Alimentarea cuptoarelor verticale trebuie făcută prin sisteme care să asigure etanșeitatea și totodată să fie reglabile permițînd variația debitului de pirită și să nu se deformeze în cazul pătrunderii de bucăți mari de pirită.

Alimentarea cu pirită trebuie făcută dintr-un buncăr cu alimentator cu taler, pentru a permite variația debitului și care să asigure alimentarea continuă cu pirită, fără înfundare.

Alimentarea continuă a talerului de uscare al cuptorului este prima condiție ce se cere pentru funcționarea în bune condiții și pentru a asigura etanșeitatea cuptorului la punctul de alimentare, de oarece etanșarea în acest loc se face numai prin stratul de pirită.

In caz contrar, gazele scapă din cuptor prin punctul de alimentare și îngreuiază condițiile de muncă.

Normal, alimentarea cuptorului nu trebuie să formeze o preocupare din partea muncitorului de la cuptoare. Ea trebuie concepută astfel ca să se facă mecanic.

Ușile cuptorului trebuie prevăzute cu garnitură de asbest și trebuie să se închidă etanș.

In ceea ce privește sistemul de montare al dinților pe brațele cuptorului, trebuie adoptat la toate cuptoarele sistemul care să permită înlocuirea rapidă a unui dinte rupt, fără scoaterea celorlalți dinți. De asemenea, brațele trebuie să poată fi ușor înlocuite la nevoie.

Platformele din jurul cuptorului trebuie să fie astfel construite ca să nu permită căderea cenușii fierbinți de la un etaj la altul, fiind sursa de accidentare a muncitorilor, în cazul cînd se execută lucrări de intervenție din mers.

In caz de intervenție la cuptoarele mecanice de pirită pentru schimbarea brațelor sau dinților, se va interzice accesul persoanelor străine în spațiul de manevră, se vor verifica cleștii de manevră și se va îmbrăca echipamentul de protecție ignifugă (salopetă și mănuși). Inlocuirea dinților rupți sau a brațului trebuie făcută numai cînd cuptorul este oprit, deconectîndu-se contactele de la motor și siguranțele de la tablou. De asemenea, se va pregăti din vreme trusa completă de instrumente și se va stabili locul lor cît și a sculelor și obiectelor aflate sub temperatură.

Nu se vor lăsa bucăți de dinți rupți pe palierul cuptorului.

Pentru a preveni acțiunea nocivă a gazelor de bioxid de sulf care ies din cuptor, personalul care practică intervenția la cuptoare va purta măști izolante cu insuflație de aer curat din exterior.

Pornirea motorului care acționează axul cuptorului se va face numai după ce se va asigura că în interiorul cuptorului nu se află nici un material străin.

Ochiurile de observație ale cuptorului vor fi întreținute în permanență în bune condiții și vor fi protejate prin ecrane culisabile, cu mică.

In tot timpul funcționării trebuie să se asigure depresiunea în cuptor și pe conducte, pentru o circulație normală a gazelor, curățindu-se regulat canalele de gaze de pe etaje și gurile de aer, pentru a nu fi înfundate cu cenușe.

La cuptoarele rotative dificultatea care trebuie învinsă este aglomerarea care se poate produce, ceea ce necesită intervenții în condiții grele de muncă.

Problema esențială este etanșeitatea la capătul de alimentare și la evacuarea cenușei care se realizează, prin sistemul inel cu funcțiune.

La cuptorarele de prăjit pirite sărace în suspensie, sau prin fluidizare singura problemă dificilă este problema evacuării cenușei, care rezultă în cantitate mult mai mare ca la celelalte tipuri de cuptoare și care are o temperatură mare.

De asemenea, problema desprăfuirii gazelor și a îndepărtării prafului după țevile cazanului cu abur pentru recuperarea căldurii, pun probleme tehnice complicate pentru a asigura paralel cu partea tehnologică și condiții de muncă normale.

c) **Evacuarea cenușei.** Evacuarea cenușei din secția de cuptoare se poate face la locul depozitării sau utilizării prin mai multe sisteme.

Sistemul cu vagoneți nu corespunde fabricilor cu producție mare, impurifică aerul cu noxe cînd vagonetul este scos afară, iar evacuarea cenușei la haldă se face cu productivitate mică și în condiții grele de muncă.

Chiar dacă boxa vagonetului de sub cuptor este pusă sub o depresiune slabă pentru absorbția bioxidului de sulf degajat, spațiul de lucru tot se viciază la manipularea manuală a vagonetelor deoarece vagonetele sînt deschise.

In fabricile unde se practică totuși acest sistem, la manipularea manuală a vagoneților cu cenușe, muncitorul trebuie să poarte neapărat ochelari de protecție, mănuși din doc duble și masca de praf, iar vagonetul să fie întotdeauna împins, nu tras, spre a evita accidentele. Se va da atenție la plăcile rotative de pe linia decovil, spre a nu se răsturna vagonetul cu cenușe fierbinte.

Evacuarea cenușei se recomandă să se facă prin transportoare mecanice elicoidale, prin transportoare vibratoare sau cu bandă metalică.

Pentru protejarea transportoarelor este preferabil ca cenușa să fie răcită la 120...150°C printr-un tambur răcit cu apă la exterior, la ieșirea din cuptor.

Transportul la haldă sau la vagoanele de cale ferată se poate face pe benzi de cauciuc.

Dacă se încarcă în vagoane de cale ferată, cenușa trebuie stropită astfel că să aibă o umiditate de circa 4% ceea ce elimină în mare parte praful la încărcarea în vagoane.

Sistemele de transport mecanice, pe lîngă că au o productivitate înaltă, pot fi etanșate și puse sub presiune astfel că asigură condițiile cele mai bune de lucru, eliminînd scăpările de gaze și efortul fizic.

Gazele absorbite, fie că se trimit în instalația de absorbție a gazelor sărace și se transformă în sulfit, fie că se evacuează printr-un coș sanitar dacă sînt foarte diluate.

Ventilatorul trebuie protejat prin bachelitare contra coroziunii, în caz contrar, dacă în gaze pătrunde și umiditate, se corodează foarte repede.

Trebuie amintit și posibilitatea transportului automatizat al cenușei cu apă sub presiune, care însă pune problema decantării și manipulării ulterioare a decantatului.

d) **Desprăfuirea gazelor.** Una dintre problemele cele mai importante, atît pentru fabricație, cît și cu cele mai mari pericole de accidente este instalația de desprăfuire electrică a gazelor.

De aceea la filtrele electrice trebuie respectate întocmai și controlate toate prescripțiile.

Punctele de înaltă tensiune vor fi îngrădite, interzicîndu-se lucrul în apropierea lor fără decuplare.

După decuplare nu se vor atinge imediat părțile care au fost sub curent de înaltă tensiune, deoarece acestea sînt încă încărcate un anumit timp.

Oricare lucrare la instalațiile de înaltă tensiune trebuie făcută numai cu avizul șefului de secție și a energeticului șef controlîndu-se în prealabil cu instrumente de măsură dacă după decuplare porțiunea respectivă mai are curent. Apoi se va face legătura cu pămîntul a porțiunii decuplate, se va fixa de dispozitivele de cuplare inscripția — Nu cuplați, pe linie se lucrează — și se va supraveghia acest loc în permanență de un om.

O atenție deosebită trebuie dată cuplării tensiunii în linie și în filtrul electric, care trebuie să se facă numai după ce ușile cutiilor, împrejmuirilor părților conducătoare de curent și gurile filtrului electric sînt încuiate.

Se interzice funcționarea electroagregatelor de transformare cu automate sau contacte defecte.

Stației de înaltă tensiune trebuie să i se asigure o ventilație bună în scopul eliminării ozonului care se formează.

In timpul funcționării se va da atenție uleiului de transformatori din cupele care servesc pentru aducerea curentului în filtru, care nu trebuie să devină acid, deoarece devine conducător electric. Controlul analitic (luarea probelor de ulei) se va face numai după deconectarea curentului.

O atenție deosebită trebuie dată ștergerii prafului depus pe izolatori și pe discul de redresare, care trebuie îndepărtat periodic.

Ștergerea prafului se va face cu alcool de 96°.

In general orice reparație la stația de înaltă tensiune și la filtrele electrice se face numai pe baza unui plan, care va fi urmărit de energeticul șef pe teren ca să se realizeze conform tuturor prescripțiilor privind tehnica securității.

Scoaterea cenușii depuse în filtrul uscat și de pe conducte este o operație grea și necesită precauțiuni speciale. Inainte de curățare, filtrul electric trebuie scos de sub sarcină de către electricianul de serviciu special instruit pentru această operație, apoi urmează scuturarea filtrului de cenușe.

Evacuarea cenușei este preferabil să se facă mecanizat. Pentru aceasta cel mai indicat este sistemul pneumatic cu vid cu funcționare periodică.

Acest sistem se poate aplica bine și la desprăfuirea conductelor unde munca este foarte grea în alte condiții, datorită gazelor de bioxid de sulf, temperaturii ridicate și efortului fizic.

Dacă curățirea conductelor se face manual, muncitorul va purta echipament special de intervenție și masca cu insuflare de aer.

Operația va fi supravegheată tot timpul din afară.

Sistemul pneumatic are productivitate mare, este rapid și datorită periodicității nu prezintă un efect de coroziune mare.

Cenușa este aspirată și depozitată la haldă. Pentru combaterea prafului la capătul sistemului trebuie practicată umezirea cu apă a cenușei în jurul cifrei de 4%.

In cazul evacurării cenușei prin vagoneți, manipularea acestora se va face numai după ce electrofiltrul este decuplat, iar ușile filtrului trebuie imediat închise la loc.

Cuplarea filtrului se va face de electrician după ce va fi anunțat de șeful de schimb că operația de curățenie este gata.

Operația de decuplare se va face de pe un covor de cauciuc cu mîinile uscate, folosind mănușile dielectrice.

La filtrul umed trebuie dată atenție operației de spălare a filtrului, care se execută cu furtunul cu apă prin capacele de deasupra și în timpul căreia omul trebuie să poarte ochelari de protecție.

In general părțile metalice plumbuite din interior trebuie să fie bine verificate cu ocazia reparațiilor pentru evitarea coroziunii și a posibilităților de formare de hidrogen arseniat deosebit de toxic din nămolul depus mai ales cînd se lucrează cu pirite bogate în arsen.

La reparații în interiorul filtrului electric, după ce s-au luat toate măsurile de decuplare de sub sarcină și s-a verificat acest lucru, omul va intra înăuntru numai după ce filtrul a fost spălat foarte bine cu apă pe toate piesele. Intrarea în filtru se face cu costum cauciucat de intervenție, folosindu-se mască cu aer insuflat din afară.

Noroaiele din filtru se vor îndepărta cel mai bine prin pompare sau prin dispozitive cu racleți.

La precipitarea arsenului din acidul sulfuric prin metoda cu barbotare de hidrogen sulfurat, se va lucra cu multă atenție, deoarece hidrogenul sulfurat este foarte toxic.

Reactorul de H_2S este preferabil să se monteze afară și trebuie să fie etanș.

Gazele reziduale vor fi captate și neutralizate într-un turn cu umplutură, folosindu-se soluție de sodă.

Curățirea reactorului de nămol se va face mecanic, iar apele de spălare vor fi trimise la stația de neutralizare prin conducte.

Dizolvarea sulfurii de sodiu trebuie făcută într-o cuvă specială după decuparea fundului butoiului, iar manipularea butoaielor se va face prin dispozitive mecanice.

Orice reparație în reactor sau schimbarea nisipului din filtre se va face numai după suflarea instalației cu aer, iar muncitorul va purta mască cu aer insuflat dinafară.

e) **Spălarea și absorbția gazelor**. In această parte a instalației, accidente grave se pot întîmpla la operațiile de curățire a pulverizatorului de la turnuri, la intervenția în turnuri și înlocuirea umpluturii, la reparații la decantoare și răcitoare, la reparații la pompe și conducte, datorită acidului de o concentrație ridicată care circulă peste tot.

De aceea, personalul care deservește pompele și turnurile trebuie să fie bine instruit și să semnaleze din timp șefului de secție orice defecțiune ivită.

La reviziile turnurilor nu se va intra în interior decît după ce temperatura a coborît sub 40°C și după ce s-au desfăcut legăturile electrice ale motoarelor de la pompe. Muncitorul va fi echipat cu costum special cauciucat, de intervenție, va purta mănuși de cauciuc semigroase, cisme de cauciuc și ochelari transparenți. Dacă trebuie lucrat în locuri unde persistă gazele, muncitorul va avea asupa sa masca cu aer insuflat din afară. Coborîrea în turnuri se va face numai cu frînghie și centură de siguranță, care să asigure verticalitatea muncitorului și va fi supraveghiată din exterior.

Intrarea în turnuri și în special încărcarea sau scoaterea inelelor Raschig se va face numai după ce se va asigura schela, macaraua și podestul de vizitare, conform normelor de tehnica securității, după ce se va spăla cu apă multă cărămizile pentru eliminarea acidului impregnat în ele și după aerisirarea cît mai bine posibil a zonei de lucru.

Turnurile vor trebui prevăzute în acest scop cu conducte de apă, iar pardoseala din jur trebuie să fie antiacidă cu canalizare de scurgere.

Curățirea pulverizatoarelor se va face numai după ce s-a închis și controlat etanșeitatea închiderii ventilului de distribuirea acidului pe conducta de alimentare a pulverizatorului. In timpul operației se vor purta obligatoriu ochelari de protecție.

Decantoarele, răcitoarele, rezervoarele de distribuție și jghiaburile care conduc acidul, vor fi acoperite cu capace etanșe pentru evitarea răspîndirii gazelor în exterior.

Pompele de acid vor fi dotate cu pîlnii de captarea scurgerilor la presetupe, spre a evita infiltrarea în sol a acidului.

In stația de pompare la procedeul cu turnuri, pompele trebuie amplasate la cel puțin 1 m una de alta, iar pardoseala protejată de jur împrejur cu jghiaburi de plumb pentru captarea scurgerilor de acid și evitarea infiltrațiilor în sol, care deteriorează construcția.

Pompele vor fi prevăzute cu apărători spre a evita accidentele prin țîșnirea acidului.

Intervenția la o pompă se va face numai după oprirea ei. Este bine ca pompele să fie separate prin paravane între ele spre a evita posibilitățile de accidentare prin țîșnituri de acid de la o pompă vecină în timp ce se repară o pompă.

Toate flanșele conductelor prin care circulă acidul sub presiune trebuie dotate cu apărători, care să evite proiectarea țîșnirii de acid către operator în caz de defectarea garniturii.

Nămolul din decantare trebuie eliminat mecanizat de preferință prin pompare.

Piesele care trebuie sudate după scurgerea acidului, vor fi în prealabil spălate bine cu apă, înainte de sudare.

Vasele tampon pentru recirculația acizilor la absorbție, trebuie acoperite.

f) **Oxidarea gazelor**. Toate conductele cît și aparatele care lucrează la suprapresiune (situate după turbocompresorul de gaze) trebuie controlate să fie etanșe înainte de pornirea instalației.

In acest scop se verifică flanșele, vanele și sudurile la o suprapresiune de 400 mm col. apă, toate locurile pe unde ar putea ieși gaze fiind unse cu apă și săpun.

La turbocompresor se urmărește sistematic starea garniturii de grafit.

Aprinderea preîncălzitorului cu flacără trebuie făcută conform normelor de tehnica securității, iar dacă încălzirea se face cu gaz metan, înainte de aprindere se va aerisi preîncălzitorul, care va trebui prevăzut cu un coș de tiraj în acest scop, spre a se evita exploziile datorită acumulărilor de metan în caz de defectare a robinetului sau din manipulări greșite.

Coșul pentru evacuarea gazelor reziduale de la sobele de contact, va avea o înălțime de minimum 10 m peste acoperiș.

Cel mai bine este însă captarea gazelor reziduale sau a celor rezultate din manevre într-o instalație pe fabrică, eliminîndu-se acțiunea nocivă asupra terenurilor agricole din jur și valorificîndu-se sub formă de sulfiți.

Hala de contact nu necesită ventilație mecanică. Trebuie însă asigurată o bună ventilație naturală din construcția clădirii, iar sobele și preîncălzitoarele trebuie bine izolate termic.

Intre hala de contact și hala de prăjire trebuie să existe un sistem de avertizare electric în circuit dublu, prin care să se poată face cunoscut la hala de prăjire cînd se opresc turbocompresoarele.

La instalațiile prin procedeul cu oxizi de azot, dacă se lucrează cu acid azotic, acesta se poate manipula în damigene sau mai avantajos sub formă de melanj (acid azotic + + 10% acid sulfuric) în cisterne de oțel care corodează foarte puțin.

In acest din urmă caz se poate face descărcarea acidului în rezervoare speciale etanșe prin sifonare, iar de aci la turnuri prin pompare, acesta reprezentînd sistemul cel mai sigur contra accidentelor și fiind foarte practic.

Dacă se utilizează acid azotic în damigene, atunci manipularea acestora trebuie făcută cu ascensoare, fiind interzis transportul pe scări care duce la accidente grave, iar transvazarea în vasul de gresie de deasupra instalației trebuie să se facă prin sifoane manuale cu pară de cauciuc amorsate prin depresiune.

Transportul damigenelor cu acid azotic comportă totdeauna atenție sporită din partea operatorilor și riscuri de spargeri urmate de accidente.

De aceea, damigenele vor fi ambalate în coșuri metalice izolate cu vată de sticlă, fiind interzisă utilizarea coșurilor de nuiele sau izolație cu paie care este o sursă de incendiu în caz de spargere a damigenei.

Manipularea damigenelor se va face numai pe cărucioare speciale sau pe electrocare, cu atenție.

Manipulanții vor purta cisme de cauciuc, ochelari de protecție și mănuși de cauciuc.

Atît la partea de jos a ascensorului cît și la partea de sus a turnului, se vor prevedea lăzi cu nisip și cenușe pentru neutrilizarea acidului în eventualitatea scurgerilor pe jos; de asemenea, se vor prevedea guri de spălare cu apă, iar pardoseala va fi antiacidă.

Pentru cazurile cînd se utilizează oxizi de azot obținuți prin oxidarea amoniacului, instalația trebuie dotată cu aparate de măsurat debitul de aer și amoniac în raport de 1 : 10 amoniac/aer care să asigure o variație de debit de gaze cu oxizi de azot ca urmare a unor variații în debitul și concentrația gazelor sulfuroase ce intră în camere.

Acest lucru este foarte important deoarece o concentrație mai mare de amoniac este periculoasă creînd amestec exploziv.

La o creștere de debit, întîi se manipulează aerul, apoi amoniacul, iar la o reducere de debit întîi amoniacul și apoi aerul, pentru a respecta raportul amoniac/aer 1 :10.

Sala unde este amplasată instalația va fi bine ventilată, instalația fiind foarte etanșă pentru a evita scăpări de oxizi de azot în aer.

Fumatul sau manipularea oricărei surse de foc în sală este interzisă fiind pericol de explozie.

Tuburile de amoniac vor fi amplasate de preferință în aer liber, în exterior, sau în boxe bine ventilate și numai după ce s-au verificat conform normelor pentru recipienți sub presiune.

Instalația necesită supraveghere continuă și de aceea nu este admisă absența muncitorului care o deservește.

g) **Concentrația acidului**. La concentrarea acidului prin condensare succesivă, prin pulverizare sau vid trebuie reținută ceața de acid, iar ceea ce nu se poate reține se va evacua prin coșul sanitar al fabricii.

Dacă se utilizează sistemul cu încălzire exterioară trebuie dată atenție deosebită la pornire și în timpul alimentării cu acid diluat pentru a nu crăpa căldarea de fontă datorită

variaţiilor de temperatură, ceea ce poate duce la accidente umane.

De asemenea, înainte de aprinderea focului se va aerisi focarul, controlîndu-se ca registrul de fum să fie deschis.

Pentru şamotarea căldării se va răci căldarea, se va aerisi bine prin suflare cu aer din exterior în tot timpul cît va lucra zidarul şamotor.

Inainte de coborîrea zidarului înăuntru, căldarea trebuie spălată bine cu apă pentru îndepărtarea acidului.

Şamotarea în interior se va face purtînd obligatoriu echipamentul de inervenţie cauciucat, cisme pînă la genunchi şi ochelari de protecţie. Se va evita privitul în sus fără ochelari.

Pentru iluminat se va utiliza lampa de 24 V.

h) **Depozitare, ambalare, transport.** Cele mai grave accidente se întîmplă la manipularea acidului concentrat, la rezervoare şi expediţie.

De aceea personalul care deserveşte depozitele trebuie să fie perfect instruit asupra operaţiilor de verificarea cisternelor, întreţinerea şi buna deservire a conductelor, ventilelor şi pompelor.

In apropierea cisternelor sau butoaielor care vin la încărcat se interzice flacăra, deoarece în acestea poate exista hidrogen amestecat cu aer în urma procesului de coroziune dacă cisterna sau butoiul n-au fost etanşe şi a pătruns umiditate în interior.

Inainte de sudarea butoaielor sau cisternelor, acestea se vor spăla cu apă, sufla cu abur sau se vor usca prin suflare cu aer.

Beneficiarii cisternelor după golirea de acid sînt obligaţi a spăla cisterna cu o soluţie slabă de sodă, pentru evitarea coroziunii prin diluarea acidului.

Inainte de a umple cisterna, aceasta trebuie verificată în ceea ce priveşte etanşeitatea robinetelor şi a capacelor, apoi se controlează în interior dacă cisterna este curată, nefiind admisă umplerea cu acid pînă nu se analizează de către controlul tehnic al fabricii ce a fost în cisternă, în cazul că aceasta nu a venit curăţită.

Cisternele vor purta tăbliţe indicatoare cu adresa beneficiarului şi ce acid transportă.

Cisternele petrolifere nu vor fi umplute decît după spălare, suflare cu abur şi uscare cu aer.

Inainte de umplerea cu acid, cisternele se vor bloca pe linie fiind interzisă ori ce mişcare în timpul umplerii.

La umplerea cisternei se va lăsa un spaţiu gol deasupra, dacă cisterna nu are dom pentru a permite dilatarea acidului vara.

Dacă în timpul încărcării se constată că robinetul curge, se va opri imediat încărcarea, se va goli conţinutul şi se va repara robinetul ca să închidă etanş.

Manipularea robinetului de scurgere se va face stînd numai lateral şi folosind chei cu prelungitor de 0,5 m lungime.

Cisternele pentru transportul oleumului trebuie izolate la exterior pentru a preveni îngheţul.

Pentru dezgheţare trebuie prevăzută o cameră încălzită fiind interzisă încălzirea cu flacără sub cisternă, care pe lîngă deteriorarea cisternei poate duce la accidente grave.

Depozitarea acidului în rezervoare se face pentru monohidrat şi oleum în încăperi încălzite, iar pentru acid concentrat afară.

Rezervoarele trebuie verificate atent înainte de umplere, trebuie înzestrate cu balustradă la partea superioară şi scară cu odihne de spate, iar capacele trebuie să se închidă etanş. Trebuie prevăzute, de asemenea, cu conducte de aerisire.

Manipularea acidului din rezervor în cisterne se face cel mai bine prin sifonare, amorsarea sifonului făcîndu-se prin aer comprimat sau prin umplerea sifonului acesta fiind închis la cele două capete în acel moment prin dopuri cu tije, manevrate din afară.

Incărcarea damigenelor se va face într-un parc special acoperit, unde înainte de încărcare se vor verifica şi revizui în ceea ce priveşte ambalajul şi se va face dintr-un rezervor prin cădere în puncte fixe, fiind interzisă utilizarea furtunurilor de cauciuc.

Personalul care deserveşte umplerea cisternelor şi damigenelor va folosi echipamentul de protecţie (cisme pînă la genunchi) mănuşi de cauciuc şi ochelari).

Pentru ferirea muncitorilor de intemperii, staţiile de umplere vor fi dotate cu şoproane şi cu cameră de încălzire iarna.

* * *

Pe lîngă măsurile de mai sus trebuie să se dea o atenţie deosebită pardoselilor în toată fabrica care trebuie să fie antiacide şi de preferinţă inabsorbante, fundaţiile clădirilor şi agregatelor şi stîlpii de susţinerea turnurilor trebuie protejate prin îmbrăcare cu plumb la bază.

In toată fabrica trebuie prevăzută o canalizare antiacidă, guri suficiente pentru spălare şi fîntîni ţîşnitoare, iar ventilaţia naturală trebuie organizată atît prin construcţia clădirilor, cît şi prin posibilitatea utilizării ferestrelor basculante, a căror dispozitive de manevrare trebuie protejate anticorosiv prin vopsire.

Secţiile trebuie dotate cu truse medicale de prim ajutor, iar în secţie trebuie să existe în locuri stabilite vase cu soluţie de bicarbonat pentru neutralizare în caz de arsură cu acid.

In sfîrşit aparatura de control al noxelor în spaţiul de lucru nu trebuie să lipsească deoarece se verifică în ce măsură etanşările şi reparaţiile au fost bine făcute de atelierul mecanic.

★

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ НА ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В статье приводятся указания по технике безопасности и ряд важнейших технических мероприятий в основных стадиях сернокислотного производства.

★

SCHUTZTECHNIK BEI DER SCHWEFELSÄUREHERSTELLUNG

Es werden Angaben über die Sicherheitstechnik und die wichtigeren technischen Massnahmen der hauptsächlichsten Phasen der Schwefelsäurefabrikation gegeben.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

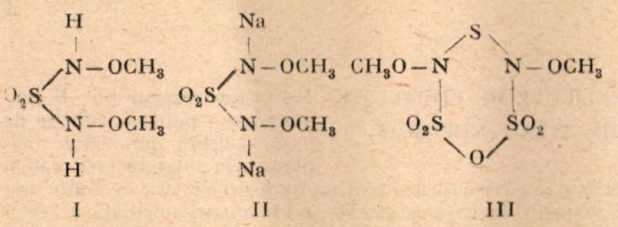
Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerile indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

NOUTĂȚI DIN CHIMIA COMPUȘILOR AZOTULUI CU SULF

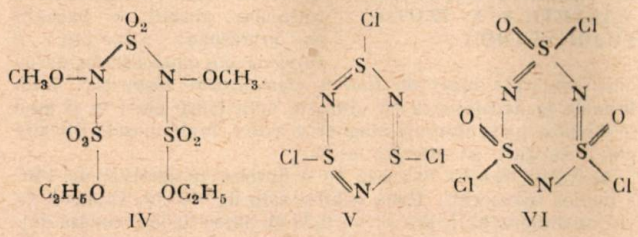
Prin reacția hidroxilaminei cu trioxid de sulf se formează aproape cantitativ, făcînd abstracție de pierderile de hidroxilamină prin descompunere termică, acidul hidroxilamin izosulfuric $H_3\overset{+}{N}-O-\overset{-}{SO_3}$.

Prin reacția O-metil-hidroxilaminei cu clorură de sulfuril s-a obținut dimetoxisulfamidă (I) care formează o sare disodică foarte explosivă (II). Dimetoxisulfamida formează cu SO_3 ,un nou nucleu stabil (III)



I II III

Substanța (III) poate fi scindată cu ajutorul eterului etilic. Se formează compusul IV. Din clorură de tionil și amoniac, respectiv din produsul de reacție al amoniacului cu clorura de tionil OSNH, s-a obținut un alt nou nucleu cu 6 membri, clorura de tiazil (V). Prin oxidarea clorurei de tiazil s-a putut prepara clorura de sulfanur (VI)



IV V VI

Dintre compușii metalici care conțin sulf și azot s-a putut prepara Cu(NS), Ag(NS) și $Hg_2(NS)_2$ care sînt probabil substanțe polimere, care conțin nucleul N_4S_4 drept compus anionic. Alți compuși similari sînt $Cu(NS)_2$, $Ag(NS)_2$ și $Tl(NS)_2$ precum și compușii complecși Li $Al(NS)_4$ etc.

Din seria compușilor de sulf-azot cu sulf tetravalent s-au mai obținut pe lîngă eompusul bine cunoscut Hg (N_2S) și K_2 (N_2S).

04—1—028

SINTEZA ACIDULUI CIANHIDRIC

Sinteza acidului cianhidric prin arderea amoniacului în prezența metanului folosind platina drept catalizator a devenit foarte importantă, deoarece aceasta face posibilă obținerea ieftină a acidului cianhidric pentru fabricarea maselor plastice.

Sinteza industrială a acidului cianhidric din amoniac, metan și aer are loc conform ecuației :

$$CH_4 + NH_3 + 1\,{}^1/_2\,O_2 = HCN + 3\,H_2O + 114{,}9\ \text{kcal}$$

Randamentele cele mai bune se obțin la folosirea amestecurilor de gaze aproape stoechiometrice, în prezența cantităților cît mai reduse de hidrocarburi superioare. In acest caz și durata catalizatorului folosit sub formă de rețele de platină, este optimă.

Avînd în vedere că în literatură lipsesc date precise asupra compoziției gazelor de reacție imediat după părăsirea catalizatorului, se arată aici un exemplu : amestecul introdus în reacție, care poate să dea un randament de 63%, constă din 11,2% NH_3, 11,7% CH_4, 0,3% C_2H_6, 15,6% O_2 și 61,2% N_2. 100 m^3 din acest gaz dă 109 m^3 gaze de reacție (raportat la O°C și 1 at), avînd compoziția : 6,6% HCN, 2,56% NH_3, 0,36% CH_4, 3,85% CO, 6,03% H_2, 23,7% H_2O, 56,4%, N_2, 0,23% O_2 și circa 0,27% CO_2. Avînd în vedere că oxigenul este prezent în cantități sub stoechiometrice, acesta se consumă repede și se formează de la început o atmosferă reducătoare.

Hidrogenul se formează întîi conform reacției :

$$CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O = CO + H_2 + H_2O$$

și apoi prin diverse reacții secundare ca de exemplu prin acțiunea nitroxilhidrogenului asupra metanului sub formarea intermediară a metileniminei :

$$HNO + H_2CH_2 = HCNH_2 + H_2O = HCN + H_2 + H_2O.$$

Pe lîngă aceste reacții se formează hidrogen, de asemenea, prin acțiunea directă a metanului aupra amoniacului :

$$CH_4 + NH_3 + \text{circa } 60\ \text{kcal} = HCN + 3\ H_2$$

La sinteza industrială unde se lucrează la o temperatură de 1 000°C ± 30°C, chiar la vitezele mari de curgere, de 4—5 m/s, are loc reacția. De aceea, se presupune că, chiar de la început se formează o concentrație mare de hidrogen pe suprafața platinei. Din această cauză prezența inițială a hidrogenului în metan nu este dăunătoare din punct de vedere a randamentului, mărește însă pericolul de explozie. Printr-un adaos de amoniac, limita superioară de explozie poate fi considerabil micșorată și astfel pericolul de explozie la sinteza acidului cianhidric este redus. Totuși, pentru a evita exploziile, pe lîngă alte măsuri de precauție,instalația este prevăzută cu ventile de reglare automate, care micșorează sau opresc introducerea metanului, în cazul cînd adăugarea amoniacului se micșorează sau se oprește în mod accidental.

Amestecuri de gaze, care se obțin la cracarea uleiurilor minerale, cu un conținut mare de etan, propan și butan sînt mai puțin adecvate pentru sinteza acidului cianhidric de cît metanul, deoarece olefinele formate în cursul reacției influențează în mod nefavorabil durata catalizatorului. In cazul folosirii acestor amestecuri se va întrebuința drept catalizator oxizi greu reductibili în loc de platină. La încercările executate cu propan, folosind drept catalizator un amestec din oxid de ceriu și oxid de titan, s-au putut obține numai 3-4,5% acid cianhidric în loc de circa 7% cît se obține în mod normal la

metan. Un alt dezavantaj îl constituie faptul că proporţia între amoniac nereacţionat şi acid cianhidric este de 1,2-1,6 ceea ce îngreunează mult separarea economică a acestor compuşi.

Drept catalizator se întrebuinţează reţele formate din sîrma de platină, avînd un diametru de 0,08 mm. Reţelele se execută cu 600-900 ochiuri pe cm^2. Un adaos de 5-10% rodiu sau iridiu măreşte foarte mult durata catalizatorului. Astfel de reţele pot fi folosite în condiţii optime timp de cîteva luni. Durata catalizatorului la folosirea unui metan cu 10% hidrogen este mai lungă, decît la un metan brut cu 2% sau mai mult etan. De aceea se recomandă în acest caz eliminarea prin adsorbţie pe cărbune activat sau gel de oxid de aluminiu a hidrocarburilor superioare pînă la limita superioară de 1%.

Hidrogenul sulfurat, cum şi compuşii de sulf şi de fosfor sînt foarte dăunători.

Gazele de reacţie conţin pe 1 kg acid cianhidric circa 0, 3 kg amoniac. Mai mult de jumătate din această cantitate poate fi separată prin răcire la 20... 25°C. Se formează o soluţie de cianură de amoniu, cu un exces de amoniac care conţine 1.2 sau chiar mai mult amoniac pe kg acid canhidric. Procedeul poate fi condus astfel, încît numai 10-20% din acidul cianhidric să fie prelucrat ca soluţie pentru obţinerea cianurei de sodiu, potasiu sau de calciu. Acidul cianhidric poate fi separat de amoniac şi prin absorbţie cu acid sulfuric. Din soluţiile slab acide de sulfat de amoniu, ultimele urme de acid cianhidric pot fi eliminate complet prin introducerea aburului sau aerului în coloana de separare.

Prin folosirea apei de 8°C în coloana de absorbţie se obţine o soluţie de acid cianhidric de 2-2,5% care trebuie să fie menţinută slab acidă pentru a putea evita polimerizarea. După acidulare cu 0,1-0,3% acid fosforic se poate obţine în coloana de concentrare (cu o rată de reflux de 50-60%,), un acid cianhidric de circa 98%.

Noile cercetări au arătat că sinteza acidului cianhidric la o presiune de 2-2,5 at dă randamente mai mari cu 7-9%.

04—1—029

TRIPOLIFOSFAT DE SODIU H_3PO_4 rezultat dintr-un proces umed şi care conţine 30% P_2O_5 reacţionează cu Na_2CO_3 la un *p*H de 4,3-4,5 la o temperatură de 85°, pentru a forma NaH_2PO_4. Două treimi din NaH_2PO_4 sînt neutralizate cu NaOH sau Na_2CO_3 pentru forma Na_2HPO_4. Acestea sînt amestecate cu NaH_2PO_4 care a rămas, şi introduse apoi într-un uscător cu pulverizare cu gazele de admisie la 450° şi acelea de ieşire la 150°. Produsul din uscătorul cu pulverizare este trecut printr-un recipient (cazan) şi menţinut la o temperatură de 350...450° timp de 15 minute. Produsul constă din $Na_5P_3O_{10}$ şi polimerii săi. Necesarul de temperatură este satisfăcut prin arderea uuui combustibil potrivit, astfel încît produsele de combustie să aibă o temperatură de aproximativ 800...850°, care sînt apoi răcite la 450° prin mişcarea produsului în recipient (cazan). Aceste gaze sînt folosite pentru încălzirea uscătorului prin pulverizare. Astfel, se obţine un produs care conţine numai aproximativ 1% meta şi prirofosfaţi.

Prin neutralizarea H_2PO_4 în două faze, impurităţile sînt precipitate într-o formă uşor filtrabilă. Prima fază poate fi controlată incontinuu prin determinarea electrometrică a *p*H-ului. Astfel, cu ajutorul procesului în două faze poate fi folosit carbonat de sodiu ieftin în prima fază şi NaOH, mai costisitor, în faza a doua, atunci cînd este necesar să se obţină un grad de puritate maxim.

04—1—031

GIPS CALCINAT $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (500 g) într-un litru de $CaCl_2$ de 30% este tratat cu 50 g α — Ca $SO_4 \cdot O \cdot 5\ H_2O$ ca germen de cristalizare şi lăsat să stea timp de o oră la 90°C pentru a se obţine un gips calcinat cu o rezistenţă mecanică de 100 kg/cm^2. Fără germen de cristalizare. timpul de tranziţie necesar este de 7 ore. Se folosesc alţi agenţi de dehidratare. ca soluţii saturate de NaCl, $MgCl_2$ sau un amestec de soluţie de alaun saturată şi NaCl de 20% (2 :1).

04—1—030

UN NOU CUPTOR PENTRU FABRICAREA CARBIDULUI ŞI A ALTOR PRODUSE S-a elaborat un nou tip de cuptor pentru fabricarea carbidului (carbură de calciu), a aliajelor cu punct de topire înalt şi a carburilor metalice, caracterizat prin mişcarea continuă a vetrei cuptorului faţă de electrozi şi evacuarea continuă a produselor pe măsura formării lor. In laborator, s-au încercat două cuptoare trifazice, cu o capacitate de 150 kVA.

1. Cuptoare orizontale cu electrozi pe unul sau mai multe nivele faţă de vatră şi

2. Cuptoare verticale cu electrozii pe un singur nivel şi cu o mişcare de du-te-vino a vetrei cuptorului (cu o viteză de 12—18 mm/min.).

Experienţele au arătat că la obţinerea carburii de calciu se poate modifica în ambele cuptoare nivelul electrozilor în limitele 150—300 mm. S-au obţinut rezultate pozitive în ce priveşte posibilitatea unei funcţionări continue, a obţinerii unei calităţi bune a produsului şi a unui consum redus de energie electrică,.

Cuptorul vertical se recomandă pentru obţinerea aliajelor cu un punct de topire înalt, în special a carburilor de siliciu de aluminiu, de zirconiu, a oxidului de bariu şi a nitrurilor.

04—1—032

PROCEDEU PENTRU STABILIZAREA AMHIDRIDEI SULFURICE (SO_3) Forma γ a SO_3 lichid poate fi stabilizată la temperaturi de peste 17°C prin introducerea unei cantităţi de metil-sulfat în cantităţi de 0,4 pînă la 0,5%.

04—1—033

PELICULE DE PROTECŢIE DIN TITAN NEPOROS Fierul sau cuprul pot fi acoperiţi cu o peliculă subţire de 0,025 — 0,178 mm titan neporos prin introducerea tablei de fier sau de cupru într-o topitură de clorură de sodiu sau de potasiu, în care se găseşte în apropierea imediată a tablei de acoperit, o tablă de titan. Titanul se dizolvă în topitură sub formă de pirosol şi se depune apoi la temperaturi de peste 800°C pe suprafaţa metalului.

04—1—035

SEPARAREA ELECTROMAGNETICA A IZOTOPILOR STABILI Separarea electromagnetică a izotopilor stabili se bazează pe următorul principiu : o sursă de ioni cauzează formarea unei cantităţi mari de ioni a elementului respectiv. Ionii formaţi se accelerează cu ajutorul unui cîmp electric şi apoi se deviază prin cîmpuri magnetice astfel, încît masele diferite pot fi captate în diferite locuri.

Aparatul descris lucrează cu o deviere magnetică de 180° a ionilor acceleraţi. Raza orbitei este de 60 cm. Camera de vid are dimensiunile $2{,}1 \times 1{,}5 \times 0{,}33$ m. Sursa de ioni constă dintr-o cameră de ionizare cu dimensiunile $2 \times 2 \times 20$ cm în care compuşii introduşi sub formă gazoasă sau sub formă de vapori se ionizează cu ajutorul unui curent puternic de electron (2 A ; 150 V). Camera de ionizare este ţinută sub un vid de de 10^{-1} — 10^{-2}.Torr. Ionii care părăsesc camera se accelerează cu ajutorul a doi electrozi cu o tensiune de 30—50 kV, sînt deviaţi apoi de cîmpul magnetic şi se captează. In camera de deviere se lucrează sub un vid de 3×10^{-5}Torr.

O problemă dificilă este captarea izotopilor care parvin sub forma unei raze ionice, deoarece la o intensitate de 100 mA şi o energie de 30 keV la captare se obţine un efect de 3 kW. Din acest motiv, dispozitivul de captare care este construit din oţel anticorosiv sau cupru, trebuie să fie bine răcit cu apă. Totuşi, de multe ori materialul de la captare se pulverizează şi se amestecă cu izotopul separat. De aceea, izotopii obţinuţi trebuie să fie purificaţi chimic atît de materialul de construcţie a dispozitivului de captare, cît şi de impurităţile eventuale care au acelaşi număr de masă cu izotopul.

Un factor foarte important este alegerea substanței cu care se alimentează sursa de ioni. Compușii adecvați, trebuie să aibă pînă la maximum 1000°C, o tensiune de vapori de cel mult 0,1 Torr pe lîngă o greutate moleculară cît mai mică în vederea obținerii unui randament cît mai mare în ionii atomului respectiv. Cei mai potriviți sînt desigur elementele însăși, în cazul cînd ele corespund acestor condiții. Halogenurile anhidre pot fi, de asemenea, întrebuințate. Compușii oxigenați sînt inutilizabili, deoarece oxigenul format atacă filamentul de wolfram. Randamentele obținute în izotopi se cifrează în jurul lui 1 — 2%.

04—1—036

APĂ OXIGENATĂ PRIN OXIDAREA PARȚIALĂ A HIDROCARBURILOR S-a încercat obținerea apei oxigenate în fază gazoasă prin oxidarea parțială a propanului cu oxigen. Reacția a avut loc la 350 . . . 500°C într-un reactor de sticlă borosilicică. S-a observat că reacția principală este cea a radicalului propil liber cu oxigenul. Rezultă, fie compuși organici care conțin în molecula lor oxigen, fie propilenă. La formarea propilenei rezultă concomitent și radicalul HO_2, care se combină din nou cu propanul sau cu o altă hidrocarbură. In această reacție se formează apă oxigenată și un nou radical liber. La temperaturi mai ridicate se accelerează formarea radicalului HO_2 și a olefinelor în dauna formării compușilor organici, oxigenați. Pierderile de apă oxigenată în cursul reacției sînt cauzate probabil de descompunerea acestui produs pe pereții vasului de reacție.

Separarea apei oxigenate din amestecul de reacție este dificilă, deoarece aceasta se combină în fază lichidă (după răcirea amestecului), cu aldehidele concomitent formate, rezultînd peroxizi organici. Rezultate foarte bune au fost obținute prin precipitarea apei oxigenate sub formă de peroxid de calciu și eliberarea apei oxigenate prin descompunerea peroxidului cu CO_2.

04—1—037

PURIFICAREA SULFULUI CU VAPORI DE APĂ Pentru obținerea sulfului rafinat, 100 g de minereu de sulf îmbogățit, conținînd 75,2% sulf, se amestecă cu 45 g toluen și 300 ml apă și se neutralizează cu $CaCO_3$. Amestecul se agită timp de o oră la 130°C și apoi se răcește. Se obține un strat inferior de 65,8 g sulf, un strat mijlociu de nămol și un strat superior de toluen. Toluenul este distilat și reintrodus în circuit. După distilarea toluenului rămîn 3,1 g sulf.

04—1—038

UTILIZAREA OXIGENULUI PENTRU REALIZAREA REACȚIILOR CHIMICE Oxigenul pur are avantajul de a reacționa ușor și de a da gaze avînd un mic conținut de gaze inerte.

Posibilitatea de a produce oxigenul în mod rațional prin procedeul Linde-Fraenkel, permite realizarea următoarelor procese chimice :

Obținerea clorului prin procedeul Deacon. Pentru regenerarea clorului din acid clorhidric provenit din clorurarea produselor organice, se poate utiliza procedeul Deacon îmbunătățit la Oppau prin utilizarea oxigenului pur. Se trece un amestec din două părți HCl și o parte O_2 peste o masă topită de $KCl/FeCl_3$ la 450°C. In aceste condiții, 60% din acidul clorhidric se transformă în clor. Acesta din urmă este separat din amestecul de gaze prin absorbția cu S_2Cl_2 de unde este recuperat ușor prin încălzire. O instalație pilot la Oppau produce 10 t Cl/zi prin acest procedeu.

Obținerea anhidridei sulfurice (SO_3) *din anhidridă sulfuroasă* (SO_2) *prin oxidarea acesteia din urmă cu oxigen pur.* Există actualmente o instalație care produce 200 t SO_3/zi prin acest procedeu.

Obținerea carburei de calciu pe cale termică (3 000°). Există o instalație care produce 70 t/zi CaC_2. Se pare că procedeul termic poate concura procedeul electric. Procedeul este interesant, mai ales în regiuni lipsite de energie electrică. Se obține ca subprodus CO foarte pur, putînd servi drept gaz de sinteză pentru reacțiile de carbonilare.

In afară de acestea, oxigenul pur se utilizează cu succes pentru obținerea gazului de sinteză, pentru cracarea oxidativă a metanului (obținerea acetilenei), cum și pentru obținerea oxidului de azot NO, sub formă concentrată pentru fabricarea hidroxilaminei.

04—1—039

DEPUNEREA ELECTROLITICĂ A ALUMINIULUI Compușii complecși lichizi $NaF \cdot 2\ Al(C_2H_5)_3$ respectiv $Na[Al(C_2H_5)_3F] \cdot Al(C_2H_5)_3$ sînt buni conducători de electricitate și depun la electroliză pe catod chiar dacă anodul constă din aluminiu impur, un aluminiu extrapur cu un conținut de 99,999% Al. Folosind această metodă se pot obține depuneri de aluminiu pe diverse metale neporoase, avînd o rezistență chimică foarte mare. De asemenea, aluminiul poate fi rafinat cu ajutorul acestei metode, care este analogă rafinării electrolitice a cuprului. Dezavantajul procedeului este sensibilitatea electrolitului la aer. Acest inconvenient poate fi înlăturat prin acoperirea electrolitului cu un gaz inert, sau cu ulei de parafină. In mod practic electrolitul nu se consumă.

04—1—040

ALIAJE DE SODIU-POTASIU Aliajele de sodiu-potasiu au găsit recent întrebuințări importante la sintezele organice, cum și drept mediu transportor de căldură, în special la reactorii atomici. Avantajul lor principal este că aliajele cu un conținut de 40—90% potasiu sînt lichide la temperatura camerei.

Pentru obținerea acestor aliaje se întrebuințează o coloană de distilare care lucrează sub o mică presiune de azot. In coloană, care este umplută cu oțel anticorosiv, curge de sus clorură de potasiu topită la o temperatură de circa 845°C. Din blazul de distilare care se găsește sub coloană și care este încălzit și umplut cu sodiu metalic, urcă vapori de sodiu. Acestea eliberează potasiul metalic din KCl și în partea de sus a coloanei trec vapori de sodiu și potasiu care apoi se condensează prin formarea aliajului. Se pare că această metodă este mai rentabilă decît metodele practicate pînă în prezent.

Drept întrebuințări speciale se pot indica următoarele : lichid pentru umplerea termometrelor, pentru măsurarea temperaturilor care sînt peste temperatura de fierbere a mercurului, mediul de absorbție pentru vapori de mercur, ca lichid de răcire pentru condensarea vaporilor metalici, ca solvent pentru hidrura de sodiu, ca agent de uscare a urmelor de apă.

La temperatura camerei, aliajele de sodiu-potasiu reacționează mai ușor decît metalele respective pure. De aceea, ele pot fi folosite avantajos la obținerea alchilaților de sodiu și la prepararea compușilor organo-silicici. Ele explodează în contact cu hidrocarburile clorurate.

04—1—041

O NOUĂ METODĂ DE PREPARARE A TETRAETILULUI DE PLUMB Dacă se întrebuințează la electroliza compusului complex $NaF.2Al(C_2H_5)_3$ sau $Na[Al(C_2H_5)_3F]$. $Al(C_2H_5)_3$ un anod de plumb, se formează anodic, cantitativ tetraetil de plumb. Aceasta fiind greu solubil în electrolit se adună la fundul vasului și poate fi evacuat periodic, sau incontinuu. Aluminiul, care se separă catodic se poate transforma din nou cu etilenă și cu hidrogen în trietil aluminiu, care se recirculă. Formula brută a procedeului se poate exprima prin ecuația :

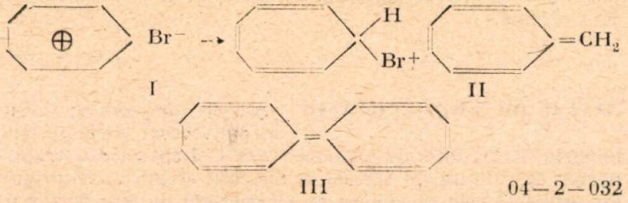
$$Pb + 4\ C_2C_4 + 2\ H_2 \rightarrow Pb(C_2H_5)_4$$

Compușii similari cu alte metale pot fi obținuți, de asemenea, cu ajutorul acestei metode. Prepararea tetraetilului de plumb poate fi cuplată cu rafinarea aluminiului pornind de la aluminiu brut.

Se pare că această nouă metodă de preparare a tetraetilului de plumb este mai rentabilă decît metoda veche, care foloseşte drept materii prime aliajul plumb-sodiu şi clorură de etil. 04—1—042

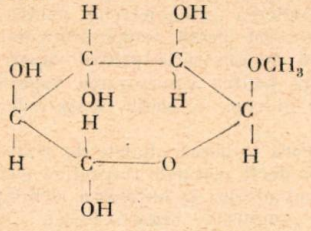
Chimie Organică

NOI NUCLEE AROMATICE HEPTACICLICE Prin descompunerea dibromtropilidinei s-a putut identifica ionul tropilin (I) a cărui existenţă a fost de mult prevăzută. Prin spectroscopie în ultraroşu, cum şi prin raman-spectroscopie, s-a putut dovedi că acest ion, uşor solubil în apă formează un heptagon plan, regulat. Stabilitatea mare a acestui ion de carbonil se datorează caracterului său ciclic. Un alt compus cu un nucleu heptagonal, heptafulven (II) a fost sintetizat din norcardien-carboxamidă. Acest compus are culoare roşie, care nu este stabilă decît în soluţii diluate şi are tendinţa de a se transforma în ionul metil-tropilin. Din ionul tropilin se poate obţine printr-o sinteză în trei trepte, heptafulvalen (III) sub forma unei substanţe roşie cristalină. Acest din urmă produs, este mai stabil decît heptafulvenul.



04—2—032

METILGLUCOZIDA, PREPARAREA ŞI FOLOSIREA EI Metoda veche de preparare a constat din reacţia glucozei cu alcool metilic în prezenţa acizilor minerali tari. Efectul corosiv asupra aparaturii, cum şi randamentele slabe au făcut acest procedeu nerentabil pentru producţia industrială. După metoda nouă, acizii tari au fost înlocuiţi folosind schimbători de ioni drept catalizatori. Prin aceasta, pe de-o parte problema coroziunii a fost rezolvată, pe de altă parte randamentul a fost ridicat considerabil. Structura chimică a metilglicozidei este următoarea :



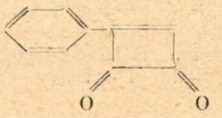
Metilglucozicda obţinută prin noul procedeu continuu are patru grupe hidroxilice esterificabile şi poate fi folosită pentru diverse scopuri, dintre care cele mai importante ar fi următoarele : drept component alcoolic pentru esterificarea acizilor graşi sicativi, pentru uleiuri sicative sintetice ; pentru esterii acizilor din ulei tall ; pentru esterii acizilor graşi saturaţi pentru plastifianţi ; pentru detergenţi neionici ; pentru răşini alchilice modificate ; drept component polialcoolic şi pentru răşini alchidice sicative rapide. De asemenea, este posibilă utilizarea metilglucozidei ca modificator şi plastifiant pentru aminoplaste şi răşini bachelitice.

Lacurile preparate pe bază de uleiuri sicative sintetice cu metilglucozida se usucă foarte repede, dînd pelicule flexibile şi netede.

Metiglucozida parţial esterificată cu acizi graşi este un detergent sintetic de bună calitate, care poate fi mai departe condensat cu oxid de etilenă. rezultînd produse utilizabile pentru diverse scopuri. Esterii parţiali cu acizi graşi, pot servi de asemenea, ca emulgatori, agenţi antistatici în industria textilă, aditivi pentru lubrifianţi.

04—2—033

PREPARAREA ŞI PROPRIETĂTILE FENILCICLOBUTADIEN CHINONEI Fenilciclobutadien chinona a fost obţinută prin hidroliză cu acid sulfuric 92 %, a aductului trifluorcloretilenei cu fenil-etilena, sub formă de praf galben cristalin. Randamentul este de 80 %. Formula chimică a acestui nou compus este următoarea :



Fenilciclobutadien chinona este mai stabilă faţă de apă şi de oxigen ca *o* — benzochinona şi nu poate fi redusă la hidrochinona respectivă, cu ajutorul unui catalizator de platină. Produse de substituţie stabile cu grupe Cl, J, Br, OCH_3 NH_2 şi OH au fost, de asemenea, obţinute. Produsul de substituţie cu o grupă OH este un acid tare. Din punct de vedere chimic fenilciclobutadien chinona reacţionează în mod similar ca benzochinona şi naftachinona. Este de remarcat că unghiul de valenţă în fenilciclobutadien chinonă este numai de 90° faţă de 120° cît este la atomii de carbon nesaturaţi.

04—2—034

O SINTEZĂ SIMPLĂ A ALCOOLILOR PRIMARI DIN HIDROCARBURI OLEFINICE Compuşii alchilici ai aluminiului pot fi uşor transformaţ în alcoolaţii respectivi prin oxidare cu aer (şi eventual retrataţi cu oxigen) conform ecuaţiei :

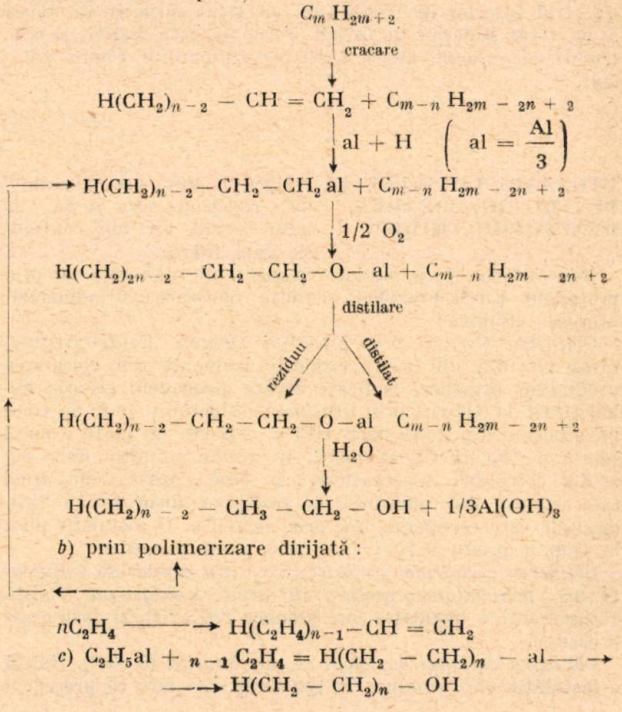
$$AlR_3 + 1\,{}^1/_2\ O_2 = AlOR_3$$

Prin descompunere cu apă, rezultă apoi alcooli primari cu un randament de cel puţin 99 %. Formarea aproape exclusivă a alcoolilor primari se explică prin faptul, că la formarea compuşilor alchilici ai aluminiului, hidrura de aluminiu adiţionează numai la legăturile olefinice care se găsesc la capătul catenei.

Cu ajutorul acestei noi reacţii, se pot obţine alcooli primari, nerealizaţi pînă în prezent, numai pe căi ocolite, ca de exemplu alcool hidratropic din α — metilstiren, terpineol „primar" din limonen etc.

Pentru sinteza alcoolilor graşi superiori primari cu catene liniare, avem în prezent următoarele posibilităţi :

a) din parafine superioare liniare (de exemplu din gaze de la sinteza Fischer-Tropsch) :



b) prin polimerizare dirijată :

$$n C_2H_4 \longrightarrow H(C_2H_4)_{n-1} - CH = CH_2$$

c) $C_2H_5al + n-1\ C_2H_4 = H(CH_2 - CH_2)_n - al \longrightarrow$

$$\longrightarrow H(CH_2 - CH_2)_n - OH$$

In ceea ce priveşte sinteza *a*), aceasta poate fi comparată cu sinteza oxo, însă spre deosebire de aceasta se obţin exclusiv alcooli graşi superiori primari, cu un număr de atomi de carbon cu sau fără soţ.

Sintezele *b*) şi *c*) dau alcooli graşi superiori primari cu un număr de atomi de carbon cu soţ, prima sinteză fiind mai avantajoasă decît a doua.

Consumul de aluminiu se cifrează la 9 g pe moleculă de hidrocarbură olefinică. De exemplu, la un kg dodecanol se întrebuinţează circa 50 g aluminiu. La executarea industrială a procedeului, la oxidarea compuşilor alchilici ai aluminiului cu aer, rezultă ca produs secundar azot pur, care poate fi întrebuinţat la prima fază a procedeului (la obţinerea compuşilor alchilici) drept gaz inert.

04—2—035

PROBLEMELE ACTUALE ALE HIDROLIZEI LEMNULUI Pentru hidroliza lemnului se pot întrebuinţa două procedee şi anume: hidroliza cu ajutorul acidului clorhidric supraconcentrat (41 %) sau hidroliza cu ajutorul acidului sulfuric diluat. După metoda cu acid clorhidric supraconcentrat, au funcţionat în Germania două fabrici, care însă după terminarea războiului au fost închise din cauza lipsei de rentabilitate. După metoda de hidroliză cu acid sulfuric diluat, lucrează în mod satisfăcător mai multe fabrici, însă şi acest procedeu este nerentabil şi nu poate fi practicat fără subvenţii.

Metoda cu acid clorhidric supraconcentrat a fost supusă unei revizuiri sistematice în ultimii ani, şi a fost îmbunătăţită foarte mult. Inaintea hidrolizei, lemnul este supus unei prehidrolize cu acid clorhidric 1 % sub presiune. Lemnul astfel tratat se usucă şi se hidrolizează în contracurent cu acid clorhidric, 41 %. Imbunătăţiri serioase au fost obţinute şi la recuperarea acidului clorhidric, cum şi în privinţa materialului de construcţie. Cu toate îmbunătăţirile însă, consumul specific de clor este şi astăzi de 0,282 t/t glucoză. ceea ce este încă mult prea mult.

La hidroliza principală (cu HCl 41 %) nu se poate împiedica formarea unor produse de reversie a glucozei. Pentru scindarea hidrolitică a produselor de reversie este necesar, de a executa o hidroliză ulterioară cu acid clorhidric diluat, sub presiune. Acidul şi alte impurităţi se elimină cu ajutorul schimbătorilor de ioni. După acest tratament ,se poate obţine într-o singură fază o glucoză foarte pură.

Randamentul în glucoză pură a fost mult ameliorat şi se obţin 31 kg hidrat de glucoză pe 100 kg substanţă uscată de lemn. Randamentul în glucoză s-a putut îmbunătăţi mai ales din cauză că prin executarea hidrolizei prealabile, fracţiunea obţinută la hidroliza principală nu conţine decît cantităţi mici de alte zaharuri.

Ca produse secundare se obţin 22 kg prehidrolizat, 30 kg lignină şi 8 kg glucoză în leşia mumă a cristalizării. Prehidrolizatul conţine hexoze, pentoze şi acizi uronici, care pot fi folosiţi la obţinerea alcoolului, furfurolului etc, sau ca hrană pentru animale.

Leşia mumă de la cristalizare poate fi, de asemenea, folosită pentru scopuri similare. Lignina obţinută în cantităţi egale cu glucoza este foarte reactivă şi se întrebuinţează pentru fabricarea răşinilor fenol-ligninice în cantităţi crescînde.

Pentru acest procedeu a fost instalată o staţie semiindustrială care este în funcţie de scurtă vreme, ceea ce nu permite încă să se tragă concluzii definitive.

Se crede că glucoza obţinută după acest procedeu este mai ieftină decît cea obţinută din porumb. Glucoza poate fi folosită înafară de scopuri alimentare şi ca materie primă pentru acidul gluconic şi sorbitol.

04—2—036

DERIVAŢII FURANULUI Furfurolul se poate obţine prin hidroliza acidă a pentozanelor care există într-un număr mare de deşeuri naturale: coji de seminţe şi ciocîltei de porumb, turte degresate, etc.

Mecanismul reacţiei între furfurol şi fenol nu este încă bine cunoscut. Prin această reacţie de condensare se obţin răşini cu proprietăţi analoge celor fenolformaldehidice, dar în cantitate mai mare pentru aceeaşi cantitate de fenol utilizată, ceea ce constituie un mare avantaj. Operaţia trebuie să se desfăşoare cît se poate de repede pentru a evita o creştere excesivă a temperaturii şi se utilizează un catalizator alcalin.

Polimerizarea furfurolului în mediu acid duce la formarea unei mase amorfe şi insolubile, care a găsit cîteva utilizări industriale. Cît priveşte produsele de condensare a furfurolului cu alchilcetone, acestea sînt răşini utilizate ca adaosuri la fabricarea cauciucurilor sintetice, ameliorînd anumite proprietăţi ale acestora. Reacţia furfurolului cu produse azotate, ca aminele, duce la formare de amine, dar aplicaţiile acestora nu sînt încă dezvoltate.

Răşinile alcoolului furfurilic prezintă un mare interes datorită ieftinităţii lor, stabilităţii lor termice şi rezistenţei lor la coroziune. Obţinute în prezenţa unor catalizatori acizi, ele sînt compatibile cu un mare număr de plastifianţi, răşini termoplastice şi termorigide.

Prin adăugarea anumitor umpluturi inerte, ele se transformă în cimenturi cu o bună rezistenţă la acizi şi baze. Mulate cu umplutură fibroasă, ele se pretează la fabricarea conductelor, care rezistă bine la variaţii de temperatură (pînă la 130°) şi la agenţi agresivi, cu excepţia acidului sulfuric concentrat, a acidului azotic, cromic, a soluţiilor de hipoclorit, de brom şi iod şi a compuşilor fluoruraţi.

Răşinile pe bază de alcool furfurilic se pretează, de asemenea, bine la impregnarea materialelor poroase, la fabricarea bacurilor de acumulatori şi la multe alte aplicaţii.

04—2—037

PROCEDEU DE STABILIZARE A ANHIDRIDEI SULFURICE CU COMPUŞI LICHIZI SILICO-ORGANICI Se propune adăugarea unei cantităţi de 0,05 % în greutate, de silicat de metil $(CH_3O)_4Si$ al anhidridei sulfurice lichidă, proaspăt distilată, pentru a împiedica polimerizarea acesteia. In aceste condiţii SO_3 rămîne lichid la temperatura ambiantă şi nu se polimerizează chiar la răciri şi încălziri repetate.

04—2—038

EXTRACTIA FURFUROLULUI DIN SOLUŢII APOASE S-au studiat solvenţii cei mai potriviţi pentru extracţia furfurolului din soluţiile sale apoase, considerînd că aceste soluţii trebuie să aibă următoarele caracteristici: insolubilitate în apă; bună selectivitate faţă de furfurol; densitate care să permită o bună stratifiere între soluţia apoasă şi extract; punct de fierbere superior furfurolului pentru a permite distilarea acestuia singur din amestecul de extracţie.

In calitate de solvent, s-au studiat hidrocarburi, alcooli, acizi, esteri, cetone şi derivaţii cloruraţi ai acestora, determinîndu-se coeficientul de partiţie a furfurolului între solvenţi şi apă.

Printre solvenţii studiaţi, cei care prezintă cel mai mare interes practic sînt acizii graşi cu greutate moleculară mai mare (în special acizii caprilic şi capric) şi esterii lor metilici.

Pentru aceşti solvenţi s-au determinat, de asemenea, curbele lichid-vapori la 25 şi 100 mm Hg ale sistemelor cu furfurolul pentru studierea distilării furfurolului extras.

S-a determinat coeficientul de partiţie între solvenţi şi apa acidului acetic, care constituie impuritatea preponderentă a leşiilor furfurolice. Acest coeficient este foarte mic. De aceea, este de prevăzut că la extracţia cu aceşti solvenţi se va obţine furfurol foarte pur.

S-au făcut şi probe practice de extracţie a furfurolului din soluţiile sale apoase cu acid caprilic, într-o coloană de sticlă fără umplutură, înaltă de 4,5 m, urmată de distilarea amestecului de extracţie.

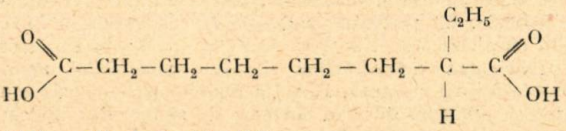
Rezultatele permit să se prevadă că prin utilizarea solvenţilor studiaţi va fi posibilă obţinerea unui furfurol foarte pur — pornind de la o soluţie apoasă de furfurol (4 %) — cu un randament de 98 % şi un consum de vapori de 1,5 kg/kg faţă de furfurolul extras.

04—2—039

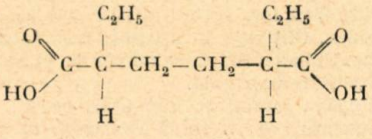
ACIDUL IZOSEBACIC Pe cale de sinteză a fost obţinut un nou produs acidul izosebacic, care constituie un amestec de izomeri ai acidului

sebacic. Procesul de sinteză porneşte de la sodiu metalic şi butadienă.

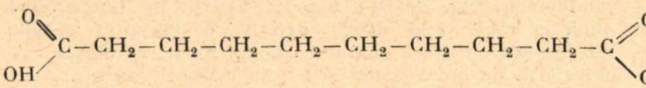
Dăm mai jos proporţiile şi formulele amestecului de izomeri, care intră în compoziţia noului produs



acidul α-etilsuberic 72—80%



acidul α, α′ dietiladipic 12—18%



acidul sebacic 6—10%

Una din perspectivele cele mai promiţătoare ale utilizării acidului izosebacic constă în folosirea sa în industria de materiale plastice pentru răşinile vinilice, în special în cazurile cînd este necesar să se obţină o elasticitate mare a produsului la temperaturi joase. S-a constatat că esterii acidului izosebacic pe bază de alcool izooctilic sau 2-etil-hexanol posedă însuşiri ce corespund acestui scop. De asemenea, se pare că aceşti esteri pot constitui un material de bază pentru producţia de uleiuri lubrifiante sintetice.

O altă aplicaţie a acidului izosebacic este folosirea sa pentru producţia maselor plastice pornind de la glicoli şi acizi bibazici cu catene lungi. Pe această cale se pot produce materii plastice noi la un preţ redus. De asemenea, acidul izosebacic prezintă interes pentru producţia de poliesteri, care prin asociere cu diizocianaţii dau spuma de poliuretan, adezivi şi pelicule de protecţie. 04—2—040

DISPROPORŢIONAREA ŞI IZOMERIZAREA BENZENILOR ALCHILAŢI ŞI A FENOLILOR Toluenul, respectiv etilbenzenul au fost disproporţionaţi prin încălzire sub reflux, folosind drept catalizator clorură de aluminiu activată cu acid clorhidric. Din toluen s-au obţinut pe lîngă benzen, benzeni alchilaţi superiori dintre care şi cei trei izomeri ai xilenului. Etilbenzenul s-a transformat pe de-o parte în produse etilate, pe de altă parte în metilbenzeni. Dacă reacţia a fost executată, în vederea evitării reacţiilor secundare, într-o atmosferă de hidrogen, sub presiune ridicată, s-au putut obţine din toluen la 100°C, pe lîngă benzen şi o fracţie de xilen din care a lipsit izomerul orto. Dintre trimetilbenzeni s-a putut obţine numai mesitilenă.

Pentru izomerizarea silenilor s-a folosit drept catalizator foarte activ oxidul de aluminiu activat cu acid clorhidric. Din metaxilen s-a putut obţine fără descompunere un distilat care a conţinut 25% paraxilen, iar dintr-un amestec tehnic de hidrocarburi aromate fracţia C_8 a rezultat 80% paraxilen.

Cu ajutorul aceluiaşi catalizator s-au putut obţine pînă la 52 volume procente fenol dintr-un amestec de cresoli (Cresol DAB 6). 04—2—041

Chimie Analitică

DETERMINAREA FENOLULUI IN ACID SALICILIC Metoda de determinare a 0,1—0,5% fenol în acid salicilic este bazată pe colorimetrarea colorantului care se formează prin cuplarea fenolului cu 3-nitro-anilina diazotată, la *pH* 5,5—6,0. Colorantul galben format are un maximum de absorbţie la 420 mμ. Pentru determinarea fenolului se dizolvă 1 g din substanţa analizată în 50 ml de soluţie de CH_3COOH 10% şi se adaugă apă pînă la un volum de 100 ml. La o parte alicotă a acestei soluţii de 1 ml se adaugă într-o pîlnie de separare 10 ml de amestec tampon din Na_2HPO_4 şi NaH_2PO_4 şi cantitatea de apă necesară pentru a aduce volumul la 30 ml. La soluţia obţinută se adaugă aproximativ 1 ml soluţie de diazo-derivat de 0,3%. După 15 minute reacţia se termină. Soluţia este puternic acidulată cu HCl 2 *n* şi colorantul este extras în două rînduri cu benzen. Din soluţia benzenică, colorantul format din acid salicilic şi diazo-derivat este reextras cu 3—4 porţii de soluţie saturată de bicarbonat de sodiu. Apoi se reextrage cu două porţiuni de NaOH 0,2 *n*, colorantul format din fenol şi diazo-derivatul rămas în soluţia benzenică. In soluţia alcalină filtrată se determină mărimea absorbţiei de lumină, iar apoi cu ajutorul unui grafic calibrat se stabileşte conţinutul în fenol. La un conţinut de fenol în acid salicilic de 0—1,5%, legea lui Beer se aplică întocmai. Odată cu fenolul se determină şi acidul 4-oxibenzoic. 04—3—018

DETERMINAREA CROMATOGRAFICĂ A ACETILENEI ŞI DIACETILENEI IN PREZENŢA ALTOR DERIVAŢI MONOSUBSTITUIŢI AI ACETILENEI Intr-o coloană umplută cu un amestec de 98 părţi Al_2O_3 şi patru părţi Cu_2Cl_2 se formează, în prezenţa unei soluţii alcoolice-apoase de diferite acetilene, conţinînd 2% NH_4OH, inele colorate de acetiluri de cupru: cu C_2H_2 — inel roşu-violet, cu $(C_2H_2)_2$ — inel roşu-portocaliu care trece în roşu-negru; cu metil-, etil,- monovinilacetilena se formează un inel galben. Acetilurile de cupru ale acetilenei şi diacetilenei sînt cele mai puţin solubile şi rămîn la spălare în partea superioară a coloanei. Celelalte acetilenuri migrează în jos, (ele precipită la un conţinut mai mare de 0,1%). Se utilizează coloane cu sucţiune. Separarea totală are loc după 1—1 1/2 ore. Prin această metodă se pot detecta 0,1—0,5 mg acetilene de tipul celor care fierb la temperaturi joase. 04—3—019

FOLOSIREA DISULFIMIDELOR PENTRU DETERMINAREA BAZELOR ORGANICE Disulfimidele avînd formula chimică generală $(R.SO_2)_2NH$ au caracterul unor acizi tari şi formează cu baze organice săruri insolubile în apă, alcool, acetonă şi eter. Un reactiv deosebit de util este difenilsulfimida. Cu ajutorul disulfimidelor se pot determina aminele alifatice, aromatice şi heterociclice. De aceea, aceşti noi reactivi pot servi la analiza şi identificarea alcaloizilor, aminoacizilor şi medicamentelor. Sărurile difenildisulfimidelor sînt mai insolubile dacă grupa fenolică conţine dretp substituienţi clor sau grupe nitro sau alchilice. Spre deosebire de picraţi disulfimidele nu formează compuşi explozivi şi astfel determinările de puncte de topire şi executarea analizei elementare nu comportă nici un risc. 04—3—020

O DETERMINARE RAPIDĂ TITRIMETRICĂ A FOSFAŢILOR SOLUBILI IN CITRAT DIN SOL In extractul obţinut din sol, cu ajutorul unei soluţii de acid citric 2% se determină acidul fosforic prin precipitare la cald cu un amestec de molibdat preparat din 50 g molibdat de amoniu, 200 g sulfat de amoniu, 100 ml acid sulfuric pe un litru apă. Precipitatul se dizolvă în hidroxid de sodiu *n* şi molibdenul se reduce la stare trivalentă cu zinc activat cu cupru. Molibdenul trivalent rezultat se titrează cu o soluţie de permanganat 0,025 *n*. Acidul fosforic se calculează după permanganatul consumat, folosind coeficientul 22,6. Exactitatea metodei corespunde metodelor standard. 04—3—021

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A *1*-NAFTOLULUI IN *2*-NAFTOL, BAZATĂ PE VITEZA DIFERITĂ DE REACŢIE Metoda se bazează pe viteza diferită de reacţie a 1- şi 2-naftolului cu acid 2-naftilamin 5—7-disulfonic diazotat. Pentru prepararea reactivului se dizolvă 0,325 g din sarea monosodică a acidului 2-naftilamin 5—7-disulfonic în 25 ml HCl (1 : 1); la 10° se adaugă 10 ml $NaNO_2$ 0,1 *n*, se diluează

pînă la 50 ml şi se păstrează pe ghiaţă. Inainte de analiza 2-naftolului cu conţinut de 0—5% 1-naftol, se separă partea cea mai mare de 2-naftol prin precipitare cu HCl. Soluţia analizată (1,00 g 2-naftol în 10 ml NaOH n + 50 ml apă) este încălzită pînă la 70...80°C, se adaugă sub amestecare 9 ml HCl (1 : 1) se răceşte pînă la 2° şi se menţine 10 minute la 0°. Precipitatul de 2-naftol se filtrează şi se spală cu 5 ml apă de ghiaţă. Filtratul conţinînd tot 1-naftolul şi o mică cantitate de 2-naftol se diluează pînă la 100 ml şi la 23... ...24°C se adaugă 4 ml din soluţia de diazoic proaspăt preparată punînd în funcţiune cronometrul. Soluţia este menţinută timp de 13 minute la 23...24°C sub amestecare periodică şi după 15±0,1 minute de la momentul de începere a cronometrării se fotometrează la 485 mμ în chiuvetă de 2 cm a spectrofotometrului Kolemann (model 11) cu filtru PC-4, utilizînd apa drept soluţie de comparaţie. Eroarea cvadratică medie este de ± 0,004% absolut, în cazul unui conţinut de 1-naftol în 2-naftol de 0,07—0,35%.

04—3—022

O METODĂ DE DETERMINARE RAPIDĂ A RUTINULUI

Determinarea rapidă a rutinului în materiale vegetale se bazează pe solubilitatea bună a rutinului în apă fierbinte. eliminarea substanţelor similare prin precipitare cu săruri de plumb şi determinarea colorimetrică în prezenţa ionilor de aluminiu. La 1 ml al unui extract apos din plante (preparat prin fierbere timp de o oră cu apă şi apoi decantat) cu un conţinut de circa 1%, se adaugă 3 ml dintr-o soluţie care conţine 16 milimoli clorură de aluminiu, un mol acetat de potasiu şi 16,6 milimoli acid acetic. (Se procedează la fel cu un 1 ml soluţie standard de rutin care serveşte drept proba martor). Apoi se adaugă 3 ml dintr-o soluţie de acetat de plumb 0,25 molar. Acest adaos cauzează un precipitat la extractul vegetal. După aceea, se adaugă la proba martor dintro biuretă o soluţie de hidroxid de sodiu n pînă la apariţia primelor urme de tulburare. Aceeaşi cantitate de hidroxid de sodiu se adaugă şi la extractul vegetal. Soluţia se centrifughează, soluţia supernatantă se completează pînă la 10 ml şi se determină fotometric la 413 m μ. Legea lui Beer este valabilă la concentraţiile pînă la 2 mg/100 ml.

04—3—023

FOLOSIREA PERMANGANATULUI DE POTASIU LA DETERMINAREA AZOTULUI DUPĂ METODA KJELDAHL

Folosirea permanganatului de potasiu drept catalizator la dezintegrare după metoda Kjeldahl a fost încercată cu succes. Pe baza acestor încercări s-a elaborat o metodă semimicroanalitică, cum şi una microanalitică. Cu ajutorul acestor metode se poate determina azotul pînă la 1—2, respectiv 0,2—1 mg. Substanţa de analizat se încălzeşte întîi timp de 5 minute cu acid sulfuric concentrat, apoi se adaugă $KMnO_4$ pînă la oxidarea totală a cărbunelui. Apoi se încălzeşte din nou, se adaugă din nou $KMnO_4$ pînă la virarea coloraţiei în verde. După o încălzire de încă un minut dezagregarea este terminată.

Amoniacul se determină după alcalizare în mod obişnuit. Nu s-a putut observa nici o pierdere de azot la oxidare, nici chiar la o fierbere îndelungată cu $KMnO_4$ în exces, dacă temperatura nu a depăşit 330°C. Durata unei determinări este de circa 30 minute. Noua metodă este mult mai exactă şi mai rapidă decît cea veche.

04—3—024

Macromolecule

UN NOU SCHIMBĂTOR DE IONI, SELECTIV PENTRU METALE GELE

A fost pus la punct un nou schimbător de ioni, care este din punct de vedere a structurii chimice o răşină politiolstirenică. Pentru obţinerea acestui produs se nitrrază o răşină polistirenică cu o greutate moleculară de 30 000. Compusul nitro format se reduce la compus amino în prezenţa unui catalizator de paladiu. Se formează o răşină poliaminostirenică. După diazotarea compusului ploliamino se obţine cu ajutorul etilxantatului de potasiu un xantat de polistiren. Prin hidroliza xantatului de polistiren se obţine apoi politiolstirenul.

Această răşină are o selectivitate foarte pronunţată faţă de metale grele, ca de exemplu mercur, aur, argint şi cupru. Metalele alcaline şi alcalinoteroase sînt absorbite numai într-o măsură foarte mică. Răşina este foarte stabilă din punct de vedere chimic şi rezistă la acid clorhidric concentrat. O altă însuşire interesantă a acestui schimbător de ioni este marea sa capacitate de reducere. Răşina oxidată la reducere poate fi regenerată cu ajutorul bisulfitului de sodiu. Este posibilă realizarea absorbirii selective a aurului şi a uraniului din apa de mare cu ajutorul acestei răşini.

04—4—009

FRACŢIONAREA CROMATOGRAFICĂ A POLIESTERILOR CU AJUTORUL UREEI

O soluţie benzenică a unui poliester de 1,6-hexandiol succinat avînd o concentraţie de 1—4% se trimite printr-o coloană umplută cu uree şi se developează cu benzen. Părţile cu molecule mai mari au fost regăsite în partea superioară a coloanei, iar cele cu greutăţi moleculare mai mici în partea inferioară. Cu o coloană de 10 cm lungime s-au putut obţine cinci fracţiuni, avînd următoarele greutăţi moleculare medii: 35 000, 32 000, 31 000, 28 000 şi 25 000.

Se pare că poliesterii formează aducţii cu ureea.

04—4—010

DIFENILCRESILFOSFAT IN LOC DE TRICRESILFOSFAT CA PLASTIFIANT

Tricresilfosfatul tehnic folosit drept plastifiant în industria maselor plastice şi a lacurilor constă dintr-un amestec de orto şi meta tricresilfosfat, dintre care primul este foarte toxic. Separarea izomerilor este greu de realizat şi constituie o operaţie costisitoare. In vederea obţinerii unui plastifiant de aceeaşi calitate, dar cu o toxicitate redusă, s-a încercat înlocuirea parţială a cresolilor cu fenoli, sintetizînd difenilcresilfosfatul. Incercările au arătat că difenilcresilfosfatul este mult mai puţin toxic decît trifenilcresilfosfatul. In privinţa comportării difenilcresilfosfatului cu plastifiant în pelicule de nitroceluloză s-a putut constata că aceste filme sînt mai puţin plastice, dar tot atît de rezistente la tracţiune ca şi cele plastifiate cu tricresilfosfat. Rezistenţa la îmbătrînire şi la lumină sînt identice la ambii plastifianţi.

04—4—011

Agrochimie

FABRICAREA ACIDULUI BORIC, A BORAXULUI ŞI A ÎNGRĂŞĂMINTELOR PE BAZĂ DE BOR

Fabricarea acidului boric, a boraxului şi a îngrăşămintelor pe bază de bor a luat un mare avînt în ultimii 20 de ani, atît în Uniunea Sovietică, cît şi în alte ţări, atingînd cantităţi de multe sute de mii tone/an.

Este descrisă prelucrarea zăcămintelor sovietice de bor: aşarită, hidroboracită şi datolită, în acid boric, borax şi îngrăşăminte pe bază de bor.

Aşarita este descompusă cu acid sulfuric pentru a da o soluţie de acid boric şi de sulfat de magneziu.

$$2\,MgO.\,B_2O_3.\,H_2O + 2H_2SO_4 + aq \rightarrow 2H_3BO_3 + 2MgSO_4 + aq$$

Hidroboracita, descompusă în acid sulfuric în aceleaşi condiţii, duce la formarea unei soluţii de acid boric şi sulfat de magneziu şi de precipitat de sulfat de calciu:

$$CaO.MgO.3B_2O_3.6H_2O + 2H_2SO_4 + aq \rightarrow 6H_3BO_3 + MgSO_4 + CaSO_4 + aq$$

Pentru obţinerea soluţiilor de acid boric cu un conţinut minim de impurităţi, descompunerea mineralelor de bor are loc în condiţii bine determinate.

1. Cantitatea de acid sulfuric se dozează cu o lipsă de 10—15 față de norma stoechiometrică; cantitatea necesară de acid sulfuric se stabilește printr-o metodă rapidă, prin descompunerea unui g de materie primă cu soluție titrată de acid clorhidric și recalcularea corespunzătoare.

2. Măcinarea boraților se face pînă la o granulație de maximum 2 mm.

3. Acidul sulfuric se introduce în proces în mod continuu la o temperatură inițială a soluțiilor de maximum 60°.

4. Temperatura în reactorul de descompunere nu trebuie să depășească 95°.

In continuare este descris procesul de obținere a acidului boric, folosit în fabricile din Uniunea Sovietică arătînd greutățile de realizare în diferite faze, și în special la filtrarea soluțiilor și separarea de șlam, cum și la concentrarea acidului boric prin evaporare. Se arată că din cercetările efectuate au rezultat că operația de filtrare se realizează în mai bune condiții pe filtre rotative cu vid, iar operația de cristalizare în aparate de cristalizare în vid.

Pentru obținerea acidului boric chimic pur, se recristalizează acidul boric tehnic umed.

Boraxul se poate obține din minereurile de bor și din acid boric. Se descrie schema utilizată în fabricile din Uniunea Sovietică și care constă din prelucrarea cu sodă a acidului boric în soluție apoasă, filtrarea pastei și separarea șlamului, cristalizarea boraxului din soluție și filtrarea și spălarea boraxului. Apele mume de la filtrare și spălare sînt reutilizate în circuit pentru dizolvarea sodei și acidului boric. In continuare, se descriu și schema de fabricare a boraxului direct din concentrate de bor prin tratarea lor cu un amestec de sodă calcinată și de bicarbonat de sodiu.

Boraxul obținut din acid boric este mai pur decît cel obținut direct din concentrate de bor.

Este descrisă apoi fabricarea acidului boric și a boraxului din datolită, $2\,CaO.\ B_2O_3.\ 2SiO_2.\ H_2O$. Avînd în vedere conținutul în silice al acestui minereu, prelucrarea lui este complicată prin operația de coagulare a silicei. Autorul descrie prelucrarea datolitei în acid boric, constînd din următoarele faze: descompunerea datolitei cu acid sulfuric, uscarea pulpei obținute pînă la un conținut de 20% umiditate în vederea coagulării silicei, leșierea soluției în contracurent, separarea fazei lichide (acid boric) prin filtrare, evaporare și cristalizare, centrifugare și apoi uscarea acidului boric.

Ingrășămintele pe bază de bor se pot obține atît din deșeurile de la fabricarea acidului boric și boraxului, cît și direct din minereuri bogate în bor.

Obținerea îngrășămintelor pe bază de bor din deșeuri de fabricație. Actualmente îngrășămintele pe bază de bor se obțin prin utilizarea soluțiilor mume rezultate la fabricarea acidului boric.

Aceste soluții mume conțin (în %):

B_2O_3	$MgSO_4$	H_3SO_4	$R_2(SO_4)_3$ recalculat în R_2O_3
1,3—1,6	21,0—23,0	0,2—0,6	0,2—1,2

Obținerea îngrășămintelor pe bază de bor se realizează în modul următor: Soluția mumă este neutralizată cu cretă sau cu piatră de var, pînă la reacția slab alcalină și fără a fi filtrată de precipitatul format, este pompată într-un vas așezat la înălțime, de unde prin liberă cădere, intră în uscătoare. Uscarea se realizează cu gaze de ardere, la o temperatură de intrare a acestor gaze în uscător de 350...450°C. Materialul care iese sub formă de praf din uscătoare este captat cu ajutorul cicloanelor de recuperat.

Ingrășămîntul de bor-magneziu obținut conține (în %):

H_3BO_3	$MgSO_4.H_2O$ recalculat în $MgSO_4$	Alte adaosuri ($CaSO_4$ și altele) precum și apă de cristalizare
6—8	67—75	29—17

Este descrisă și o schemă continuă cu utilizarea magnezitei în locul carbonatului de calciu. Prin aceasta, se realizează o utilizare în proporție de 90% a borului conținut în apele mume.

Obținerea îngrășămintelor de bor din minereuri concentrate în bor. Avîndu-se în vedere cantitățile tot mai mari de îngrășăminte pe bază de bor, utilizate în agricultură, apare rațional de a obține îngrășămintele de bor direct din minereuri. Este descrisă o schemă de fabricație elaborată pentru acest scop în Uniunea Sovietică și care constă în atacarea datolitei cu acid sulfuric, maturarea produsului într-o cameră specială (la fel ca la fabricația superfosfatului), descărcarea din cameră a materialului întărit, măcinarea materialului.

Un bun îngrășămînt de bor, care conține în același timp și fosfor este borosuperfosfatul. Se pot utiliza trei variante diferite de obținere a borosuperfosfatului.

1. Descompunerea concomitentă cu acid sulfuric a mineralului de bor și a apatitei.

2. Adăugarea făinei de datolită la superfosfatul finit.

3. Amestecarea superfosfatului finit cu îngrășămîntul de bor obținut din datolită.

După ce se analizează cele trei variante de mai sus se ajunge la concluzia că varianta a treia cea este mai bnă.

04—7—001

ÎMBUNĂTĂȚIREA FABRICĂRII ÎNGRĂȘĂMINTELOR In procesul de obținere a îngrășămintelor fosfatice se adaugă compuși de Mg, de exemplu MgO, $MgCl_3$, $MgSO_4$, $MgCO_3$, dolomită. Ca rezultat, devine posibil de a neutraliza îngrășămîntul fără a micșora solubilitatea și de a-l usca la temperatură de ordinul a 100°C.

04—7—002

CAPACITATEA ÎNALTĂ DE PRODUCȚIE A SECȚIEI DE SUPERFOSFAT GRANULAT ÎN FABRICA DIN VINIȚA Capacitatea înaltă de producție a secției (360 kg/h superfosfat granulat pe 1 m³ tambur de uscare) se obține, respectîndu-se:

1) omogenitatea superfosfatului, ce intră la granulare, și un grad de măcinare suficient al acestuia;

2) dozarea precisă a componenților (superfosfat și produs de reciclare);

3) umezirea omogenă la granulare;

4) perioada de granulare suficientă (8 minute), datorită căreia după uscare se obțin granule rezistente și se mărește randamentul în fracție vandabilă;

5) intensificarea procesului de uscare, datorită căruia se obține evaporarea de apă de 62,5 kg/m³ h;

6) funcționarea corespunzătoare a sitelor vibratoare și a morii, ceea ce micșorează cantitatea de material de reciclat.

04—7—003

EFECTUL AGENȚILOR DE AMELIORARE A STRUCTURII SOLULUI Unul dintre factorii cei mai esențiali care determină creșterea plantelor în soluri, cu un conținut mare în argilă, este structura solului. In mod normal, creșterea optimă a plantelor este asigurată printr-o structură granulară a solului. Această structură granulară trebuie să fie stabilă și nu trebuie să fie distrusă prin acțiunea apei.

Cercetările recente au arătat că, calciul nu poate fi considerat ca un factor principal în formarea structurii favorabile a solului, așa cum s-a crezut, în general. Prezența calciului este utilă în această privință numai în mod indirect, de exemplu prin stimularea creșterii microorganismelor care sintetizează și descompun diverse substanțe organice. Pentru a putea obține o structură granulară stabilă a solului sărac în substanțe organice, trebuie să fie întrebuințați agenții de ameliorare sintetică a solului.

Drept compus anorganic, s-a propus folosirea alaunului feriamoniacal. Acțiunea acestei substanțe se bazează probabil pe formarea hidroxidului feric sub formă de gel, care învelește și aglomerează particulele de argilă. Formarea gelului de hidroxid feric depinde însă de umectarea și uscarea consecutivă a solului și este deci o reacție care necesită un timp mai îndelungat. In încercările practice primele rezultate s-au putut observa abea după trei luni. In orice caz,

efectul alaunului feriamoniacal nu poate fi comparată cu cel al agenţilor sintetici pentru ameliorarea solului care sînt polielectroliţi.

Produsele naturale care condiţionează solul în sensul formării structurii granulare se formează în sol din resturile plantelor, prin acţiunea microorganismelor şi constau din punct de vedere chimic din polizaharide cu catene lungi de tipul uronidelor.

Agenţii sintetici pentru ameliorarea solului sînt, de asemenea, compuşi macromoleculari ditntre care cei mai cunoscuţisînt poliacrilatul de sodiu şi nitrilul poliacrilic hidrolizat, un copolimer din acetat de vinil şi acid maleic parţial esterificat, cu un adaos de hidroxid de calciu, un copolimer din izobutilenă şi maleinamidă, carboximetilceluloză şi multe altele.

Este de remarcat faptul caracteristic pentru aceste substanţe că gradul de agregare al granulelor de sol stabilizate cu ajutorul lor se micşorează simţitor prin solicitări mecanice. Granulele mai mici formate nu mai au o capacitate de reagregare. Se pare că între sol şi agentul de ameliorare acţionează forţe momentane şi numai cu ocazia primului contact.

In ceea ce priveşte modul de acţiune al polianionilor se presupune că aceştia se adsorb pe marginea straturilor de argilă şi formează granule prin crearea de punţi între aceste straturi. Pe baza măsurării viscozităţii s-a putut constata că, capacitatea de agregare a agenţilor de ameliorare a solului creşte paralel cu gradul de polimerizare, respectiv cu lungimea catenei. Substanţe cu o moleculă prea mare, arată însă o scădere a activităţii.

Pe baza cercetărilor, se poate conchide, că anionii polimeri, ca de exemplu coloizii liniari naturali şi sintetici (poliuronide, poliacrilaţi şi alte substanţe similare) pe lîngă hidorxidul feric, cauzează formarea granulelor de solzi, stabile, spre deosebire de ionii de calciu, care acţionează numai indirect şi exclusiv în prezenţa substanţelor organice.

Din cele de mai sus se poate trage concluzia că solurile argiloase grele care conţin cantităţi mici de substanţe organice şi care conţin un număr mai redus de microorganisme, din cauza unei aerisiri anevoioase, nu pot fi ameliorate prin adaosuri de calciu. Aici va fi necesar, cel puţin la început, un tratament cu produse sintetice de ameliorare a solului, care sînt capabile de a da structura granuloasă avantajoasă pentru creşterea plantelor.

04—7—004

Biochimie şi medicamente

NOI DERIVAŢI AI MONOZAHARIDELOR CU ACŢIUNE CITOSTATICĂ Cu toate că s-au găsit substanţe cu acţiuni citostatice, aparţinînd celor mai diferite clase, nu au fost încercate pînă în prezent derivaţii zaharurilor în acest sens. In institutul de cercetări al industriei farmaceutice maghiare au fost sintetizaţi o serie de compuşi etileniminici, respectiv β-cloretilaminici ai monozaharurilor, dintre care unii au dat la experimentările biologice rezultate promiţătoare.

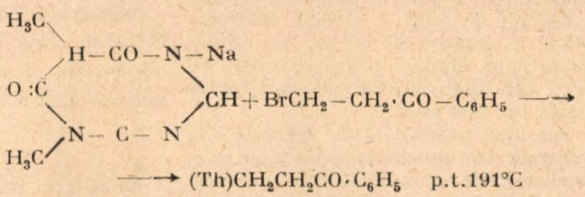
Produsele cele mai eficace obţinute pînă în prezent sînt 1,2-izopropiliden-6-etilenimino-6-desoxi-*D*-glucofuranoză şi 1,6-bis-β-cloretilamino-1,6, desoxi-*D*-manit-diclorhidrat (BCM) Acest din urmă produs arată următoarele avantaje faţă de azot-iperită: toxicitate mai redusă, o gamă mai largă de utilizare, stabilitatea soluţiilor, lipsa de acţiune iritantă locală etc. Rezultatele clinice cele mai bune au fost obţinute la tratamentul leucemiilor limfoide şi la limfosarcome, acţiunea carcinostatică este încă în curs de experimentare. Doza curativă este 1,2 pînă la maximum 4 mg/kg.

04—5—014

BIOPTERINA, UN NOU STIMULATOR DE CREŞTERE Biopterina este un nou stimulator de creştere pentru microorganisme, de care ele au nevoie pe lîngă acidul folic. Biopterina a fost obţinută prima dată din urină şi anume, 20 mg din 400 l, apoi din ficat de bou, din drojdie de bere etc. Din punct de vedere chimic, biopterina este 2-amino-4-oxi-6-(1′, 2′-dioxipropil)-pteridina şi este substanţa cea mai activă dintre toate pteridinele cunoscute pînă în prezent.

04—5—015

ALCHILAREA TEOFILINEI CU BAZE MANNICH Teofilina se poate alchila în poziţia 7, prin acţiunea brompropiofenonei asupra compusului sodat al teofilinei. Randamentul este însă de numai 10%



Sub acţiunea bazelor Mannich, la reflux în soluţie alcoolică sau hidroalcoolică se obţin produşi alchilaţi-cetonici, cu randamente, bune, după reacţia:

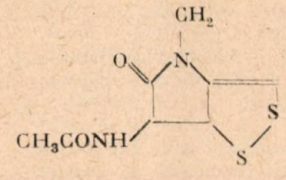
$$(Th)H + R_1R_2N\cdot CH_2CH_2COR \rightarrow (Th)CH_2CH_2COR + R_1R_2NH$$

R CH_3 sau C_6H_5(randament 51%) sau C_4H_9 (randament 69%) sau de la *N* dimetilamino-2-metil-ciclohexanonă (randament 47%).

Reacţia se datoreşte probabil scindării prealabile de dialchilamină cu formare intermediară de etilen-cetonă care acţionează asupra theofilinei, căci fenil-vinil-cetona (la reflux în xilen) dă în prezenţa a puţin trilon B drept catalizator, cu randament de 53% — (Th) — $CH_2CH_2CO\ C_6H_5$. Cetoderivaţii obţinuţi se pot trece în oxime şi reduce apoi catalitic la aminele respective.

04—5—016

IZOLAREA UNEI NOI SUBSTANŢE ANTIBIOTICE, ACETOPIROTINA Dintr-o specie de streptomicete s-a obţinut, în cultură submersă, la temperatura de 23...32°C, în 48 ore, noua substanţă antibiotică, acetopirotina, avînd formula brută $C_8H_8O_2N_2S_2$ şi probabil formula structurală:



Această sbstanţă a fost extrasă din mediul de cultură la $pH = 2{,}0$ cu butanol şi purificată prin recristalizare din metanol. Este de menţionat că acetopirotina are pe lîngă acţiunea bactericidă şi o acţiune fungicidă.

04—5—017

PURIFICAREA POLIPEPTIDELOR BACITRACINEI CU AJUTORUL CROMATOGRAFIEI PE COLOANA DE CĂRBUNE ŞI A ELECTROFOREZEI Purificarea soluţiei de bacitracină impură în hexanol sau acetat de etil, acidulat cu acid acetic, s-a realizat prin trecerea ei printr-o coloană cu cărbune, spălată în prealabil cu acid acetic 20% şi amestecat cu o cantitate triplă de celită. Coloana a fost în prealabil umectată cu hexanol. Eluţia bacitracinei s-a realizat cu ajutorul acetatului de etil. Prin analiză frontală, electroforetică s-a realizat fracţionarea ei în bacitracinele A, B, C, D, şi E.

04—5—018

Directivele Congresului al XX-lea al P.C.U.S. cu privire la cel de al 6-lea plan cincinal de dezvoltare a economiei naţionale a U.R.S.S. pe anii 1956—1960 prevăd un avînt considerabil în dezvoltarea industriei chimice.

In raportul prezentat de tovarăşul N. A. Bulganin se subliniază faptul că dezvoltarea rapidă a industriei chimice a devenit de mult o condiţie indispensabilă a progresului tehnic, iar rolul şi importanţa chimiei pentru diferitele ramuri ale industriei şi ale agriculturii creşte tot mai mult.

Sporirea producţiei de îngrăşăminte minerale va ajunge în anul 1960 la o producţie de aproximativ 20 milioane tone, ceea ce reprezintă o dublare a capacităţii actuale de producţie. Totodată se va dezvolta producţia de noi substanţe chimice toxice pentru combaterea dăunătorilor şi a bolilor culturilor agricole, precum şi producţia de herbicide, în scopul reducerii considerabile a cheltuielilor de muncă la plivitul culturilor agricole.

Dezvoltarea largă a industriei petrochimice prevede sporirea producţiei de alcool etilic, cauciuc sintetic, solvenţi, lacuri, detergenţi şi alte produse chimice pe bază de gaze de sondă şi gaze naturale. Aceasta va permite în cel de-al 6-lea cincinal să se reducă într-o măsură însemnată, iar ulterior să înceteze în întregime, consumul de cereale şi de uleiuri vegetale pentru scopuri industriale.

Producţia de materiale sintetice necesare fabricării de fibre artificiale pentru bunuri de larg consum va creşte în U.R.S.S., în perioada 1956—1960 de aproape 6 ori, iar producţia de fibre sintetice va fi sporită de aproximativ 5 ori.

Industria hîrtiei şi a celulozei va cunoaşte, de asemenea, o dezvoltare substanţială în anii celui de al 6-lea plan cincinal. Producţia de hîrtie de tipar şi de ziar urmează să crească de 1,5 ori, iar cea de carton de 2,8 ori. Valorificarea resurselor mari de stuf de care dispune U.R.S.S., va permite trecerea producţiei de celuloză şi de carton pe această nouă bază, în regiunile unde nu există păduri. Creşterea producţiei de carton pentru ambalaj va permite ca, în cel de al 6-lea plan cincinal, aproximativ 50% din ambalajele din lemn să fie înlocuite cu ambalaje de carton. Prin această operaţie se vor economisi anual aproximativ 7 milioane metri cubi material lemnos.

In ceea ce priveşte dezvoltarea tehnicii noi, printre numeroasele măsuri ce urmează a fi luate, într-o serie de ramuri ale industriei chimice, procesele tehnologice vor fi complet automatizate.

Volumul investiţiilor capitale al întregii economii naţionale a U.R.S.S. atinge în cel de al 6-lea plan cincinal impresionanta cifră de 990 miliarde ruble, care reprezintă de fapt, mai mult decît volumul investiţiilor din al 4-lea şi al 5-lea plan cincinal la un loc.

Din volumul total de 990 miliarde ruble, industriei se vor aloca peste 600 miliarde ruble, adică cu 70% mai mult decît în cel de al 5-lea cincinal. Din această sumă, peste 400 miliarde ruble vor fi destinate construirii de centrale electrice, de întreprinderi ale industriei chimice, ale siderurgiei şi metalurgiei neferoase, ale industriei petrolului şi cărbunelui şi ale industriei materialelor de construcţie şi forestiere.

Directivele Congresului al XX-lea al P.C.U.S. arată în mod grăitor rolul şi importanţa ce se acordă industriei chimice în U.R.S.S.

*

Industria chimică s-a dezvoltat în în ultimele 4 decenii, pe plan mondial, într-un ritm neîntîlnit pînă acum de nici un alt sector industrial. Astfel, valoarea producţiei chimice mondiale, luînd ca bază anul 1913 (= 100) a marcat o creştere de 225% în anul 1927, de 229% în anul 1938 şi de 1665% în anul 1951.

Repartizată pe principalele ţări industriale din lume, situaţia este următoarea: în timp ce în anul 1913, Rusia ocupa locul al 5-lea în producţia chimică mondială, după S.U.A., Germania, Franţa, şi Anglia, în anul 1954, Uniunea Sovietică ocupă locul al 2-lea în lume. In această perioadă, producţia chimică din U.R.S.S. a crescut valoric de aproximativ 57 ori, în timp ce producţia chimică din S.U.A. a crescut aproximativ de numai 21 ori.

Producţia de mase plastice a cunoscut pe plan mondial, în ultimile 3 decenii o dezvoltare atît de mare, încît a ajuns să echivaleze în volum de obiecte pe aceea a materialelor neferoase, a căror fabricaţie şi utilizare este cunoscută de omenire, de milenii. Numai într-un singur deceniu (1927—1937), în U.R.S.S. producţia de mase plastice a crescut de 18 ori.

*

Indicii de creştere, cu adevărat spectaculoşi, pe care i-a prezentat industria chimică pe plan mondial în ultimii ani, nu trebuie să dea nici un moment impresia că industria chimică a reuşit să acopere pe deplin necesităţile, şi că pentru următoarele 3 decenii nu i se întrevede acestui sector un ritm de dezvoltare mai mare decît al celorlalte sectoare. Dimpotrivă, planurile de perspectivă preliminate în majoritatea ţărilor prevăd pentru următorii ani un ritm şi mai intens de dezvoltare. Pentru exemplificare se indică previziunile de dezvoltare ale industriei chimice din S.U.A., pe sortimente, pînă în anul 1975, exprimate în producţie valorică şi comparate cu situaţia din perioada 1925—1950.

Producţia valorică în milioane dolari este următoarea:

	1925	1937	1950	1962	1975
Mase plastice	28	128	949	3 200	8 000
Fibre sintetice	37	244	1 173	2 700	4 700
Medicamente	5	32	420	1 300	3 000
Îngrăşăminte chimice	71	116	386	1 000	2 000
Săpun şi detergenţi		3	153	600	1 000
Cauciuc sintetic	0	0	284	470	650
Coloranţi minerali	120	159	270	400	600
Solvenţi	50	100	205	350	600
Substanţe antidetonante	2	32	182	360	360
Coloranţi de sinteză	87	123	204	260	400
Substanţe pentru combaterea paraziţilor	4	21	75	120	250

*

Consumul de acid sulfuric, pe cap de locuitor, în cîteva ţări din Europa, în perioada 1949—1952, este următorul:

	1949—1950 kg	1951 kg	1952 kg
Anglia	35,8	38,8	31,0
Germania	17,8	24,0	24,2
Austria	7,95	10,08	9,3
Belgia şi Luxemburg	73,5	100	94
Olanda	52	60	61
Danemarca	43	45	26
Franţa	29,5	35	29,3
Irlanda	46,2	40	60
Grecia	3,85	8,7	7,65
Italia	26,6	29,7	29,6
Norvegia	20	20	22
Portugalia	8,6	20	21,6
Suedia	44,6	48	45
Elveţia	19,8	27,8	23,8

Materiile prime folosite în industriile de acid sulfuric pe plan mondial, exprimate în mii tone, sînt următoarele :

Materii prime :	1948	1949	1950	1951	1952
Sulf	3 335,2	3 539,1	3 989,8	4 409,8	4 573,2
Pirite	3 024	3 181,9	3 577,4	4 082,4	4 616,1
Blende	515,1	529,3	647,7	699,4	756,2
Mase epurante de la cocserii	119,3	137,0	161,5	196,1	218,6
Anhidrit, gips ş. a.	217,1	240,3	251,0	270,9	280,5

Din această tabelă rezultă că pe plan mondial, baza de materii prime se poate considera în anul 1952 alcătuită din sulf elementar, în proporţie de aproximativ 44% şi din pirită, în proporţie de 43,5%. Această situaţie de ansamblu se reflectă însă foarte diferit dacă este examinată pe ţări, datorită faptului că în fiecare ţară, industria acidului sulfuric s-a adaptat materiilor prime pe care le are la dispoziţie şi posibilităţilor de import. Este sugestiv cazul Angliei în care, în timp ce în anul 1934 sulful elementar constituia abia 14% din totalul sulfului folosit pentru fabricarea acidului sulfuric, în 1951 el constituie 51% din sulful total folosit în această fabricaţie. Aceasta datorită avantajelor importante pe care le prezintă sulful elementar ca materie primă, prin micşorarea considerabilă a investiţiilor, rezultate din renunţarea la instalaţiile costisitoare de purificarea gazelor şi prin uşurinţa de a construi în timp scurt unităţi noi.

Totuşi tendinţa de independenţă economică a dat în ultimii 5 ani un nou aspect problemei acidului sulfuric în Anglia, în sensul că, în momentul de faţă se tinde spre asigurarea acestei producţii, în continuă creştere, numai prin folosirea de materii prime indigene. Acesta este motivul pentru care s-au construit recent instalaţii de producţie de mare capacitate, folosind gipsul sau anhidritul ca materie primă, în timp ce importul de sulf din S.U.A. este în scădere. La sfîrşitul anului 1955 s-a ajuns la situaţia ca peste 20% din producţia totală de acid sulfuric a Angliei să fie obţinută din anhidrit, iar alte 30% din gazele de la prăjirea sulfurilor.

*

Este interesant de menţionat faptul că investiţiile necesare pentru 1 tonă de acid sulfuric pe anhidrit, sînt cu 50% mai mari decît acelea necesare obţinerii acidului sulfuric din pirită, însă cheltuielile de exploatare pentru primul caz sînt mai mici. După calcule recente se ajunge la concluzia că o tonă de acid sulfuric, produsă în instalaţii moderne de mare capacitate şi complet automatizate, revine la 135,68 lei dacă se porneşte de la anhidrit, la 152,68 lei dacă se porneşte de la sulf elementar şi sub 134 lei dacă se pleacă de la pirită, costul materiilor prime fiind raportat la preţurile internaţionale.

*

Repartiţia mondială a consumului de sulf în mii tone este următoarea, în perioada 1949—1952 :

Pentru :	1949	1950	1951	1952
Acid sulfuric	3 539,1	3 989,8	4 409,8	4 573,2
Bioxid de sulf	731,7	887,8	1 022,6	1 131,0
Sulfură de carbon	377,4	515,6	611,8	669,7
Agricultură	409,1	419,8	502,9	513,6
Alte scopuri	361,4	516,0	581,1	708,6

Din această tabelă rezultă că în anul 1952 acidul sulfuric a consumat 60% din producţia mondială de sulf, în timp ce bioxidul de sulf a consumat numai 14,9%, sulfura de carbon 8,8% şi agricultura 6,8%, celelalte multiple utilizări atingînd abia 9,5 %.

*

Utilizările acidului sulfuric pe plan mondial, în perioada 1949—1952 în mii tone, sînt următoarele :

Pentru :	1949	1950	1951	1952
Superfosfat	8 367,8	8 709,4	9 627,6	10 472,2
Sulfat de amoniu	3 547,4	4 263,7	4 734,6	5 020,8
Industria textilă	1 442,8	1 808,7	2 102,5	2 320,2
Coloranţi	257	351,1	416,3	496,2
Industria metalurgică	1 157,9	1 355,4	1 486,4	1 651,5
Diverse utilizări	6 181,1	7 243,4	8 211,6	8 787,8

*

Creşterea producţiei de clor în ultimii 20 ani este provocată de utilizarea lui în cantităţi din ce în ce mai mari în industria de sinteză organică. Iată repartiţia procentuală a producţiei de clor într-una din ţările puternic industrializate, în perioada 1940—1955 şi cu previziuni pentru 1960 :

	1940	1945	1950	1955	1960
Solvenţi	45,5	35	27	25,1	24,2
Agenţi de răcire	20	16	13	11,2	10,9
Substanţe antidetonante şi adaosuri la carburanţi	10	15	15	14,1	13,4
Mase plastice şi fibre sintetice	7,5	11	13	15,1	17,8
Substanţe pentru combaterea paraziţilor	2	6	13,5	15,3	14,1
Diverse	15	17	18,5	19,2	19,6
Procentul de clor consumat de industria organică din producţia totală	100	100	100	100	100
	55	60	67	75	85
Creşterea producţiei de clor, luînd ca bază anul 1940	100	170	296	446	550

Repartiţia procentuală a producţiei de acid sulfuric prin cele două procedee (nitroză şi contact) a marcat în ultimii ani o creştere netă în favoarea procedeului contact. Astfel, în timp ce în anul 1910, numai 20% din producţia mondială de acid sulfuric era obţinută prin contact, în 1939 instalaţiile de contact au acoperit 27%, iar în 1950 68% din producţia mondială ; aceste cifre marchează de fapt o dublă creştere a procedeului de contact, datorită atît înlocuirii capacităţilor existente, cît şi creşterii producţiei de acid sulfuric prin noi instalaţii.

*

Valorificarea complexă a piritelor în industria chimică din R.F.G. a dus la un preţ de revenire foarte coborît pentru trioxidul de sulf folosit în fabricarea acidului sulfuric. Această situaţie este sugestiv ilustrată în următorul calcul :

Din 1 milion tone pirită, în valoare de DM 75 000 000 se obţine :

1 milion tone SO_3		în val. de	130 000 000
350 mii t fier brut	(293,70/t)	„ „ „	103 000 000
5 500 t cupru	(2850/kg)	„ „ „	15 670 000
14 000 t zinc	(87/kg)	„ „ „	12 280 000
480 t plumb	(111/kg)	„ „ „	530 000
70 t seleniu	(40/kg)	„ „ „	2 800 000
210 t cobalt	(25/kg)	„ „ „	5 250 000
15 t argint	(121/kg)	„ „ „	1 810 000
0,14 t aur	(5,07/g)	„ „ „	710 000
		DM	272 050 000

*

Producţia mondială de coloranţi de sinteză a crescut în perioada 1947—1953 cu 42%, iar producţia mondială de detergenţi tinde să o egaleze pe cea de săpun, ceea ce duce practic la o dublare a producţiei agenţilor de spălare şi la o îmbunătăţire corespunzătoare a condiţiilor de higienă publică.

*

Repartiţia procentuală a materiilor prime, în fabricaţia acidului sulfuric în anul 1951 este următoarea :

	Sulf elementar	Pirite	Alte materii prime
Pe plan mondial. .	50	39	11
S.U.A.	82	13	5
Anglia	51	18	31
Franţa	18	70	12
R.F.G.	82	18	

*

Materiile prime folosite în sinteza amoniacului diferă de la o ţară la alta şi sînt determinate de rentabilitate. Pe plan mondial materiile prime care se folosesc la sinteza amoniacului se situează în următoarea ordine :

Gaz de apă	53%
Gaze naturale	18%
Gaz de cocserie	10%
Hidrogen electrolitic .	13%
Alte materii prime . .	6%

Trebuie însă menţionat faptul că în ultimul timp folosirea gazelor naturale şi a gazelor reziduale rezultate în instalaţiile petrochimice, tind să devină sursa principală de materii prime. Este ilustrativ cazul Italiei, unde numai într-un singur an (1952—1953) folosirea gazelor naturale în sinteza amoniacului a crescut cu 52%.

*

Ritmul de realizare industrială a produselor noi de către industria chimică este neîntîlnit la vre-un alt sector industrial ; din acest punct de vedere, trebuie subliniat faptul că 40% din valoarea producţiei chimice din anul 1952 într-o ţară cu o industrie chimică dezvoltată, provenea din produse care în anul 1938 nici nu erau puse încă în fabricaţie.

*

Repartiţia procentuală a consumului de hidroxid de sodiu este următoarea :

Pentru	1939	1943	1953
Mătase artificială şi mase plastice	19,4	17,9	23,7
Industria textilă .	4,3	6,7	5,4
Produse chimice .	18,2	20,2	26,7
Industria săpunului	9,7	5,9	6,0
Celuloză şi hîrtie .	4,6	5,3	7,2
Diverse	43,8	44,0	31,0
	100	100	100

*

Consumul mediu de îngrăşăminte pentru un hectar de pămînt arabil, în kg elemente fertilizante, este următorul :

Ţări	Elemente	Perioada antebelică	Perioada 49—50
U.R.S.S.	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 1,77 : 2,5	1 : 1,42 : 1,45
R. P. Polonă în 1953	N_2		6,9
	P_2O_5		7,5
	K_2O		13,7
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$		1 : 1,08 : 2
C.S.R.	N_2		18,1
	P_2O_5		21,6
	K_2O		17,1
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$		1 : 1,2 : 0,95
R.D.G.	N_2		35
	P_2O_5		24,5
	K_2O		56
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$		1 : 0,7 : 1,6
R.F.G.	N_2	34,7	39,5
	P_2O_5	44,0	41,2
	K_2O	65,2	70,7
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$		1 : 0,7 : 1,6
S.U.A.	N_2		2,9 } în
	P_2O_5		4,4 } 52—53
	K_2O		5,2 }
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 0,98 : 1,62	1 : 1,25 : 2,35
Franţa	N_2	9,4	
	P_2O_5	18,4	
	K_2O	12,8	
	$K_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 2 : 1,4	1 : 1,7 : 1,5
Anglia	N_2	12,5	30,5
	P_2O_5	33,6	62,4
	K_2O	14,0	32,3
	$K_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 2,7 : 1,1	1 : 2 : 0,2
Belgia	N_2	51,5	75,0
	P_2O_5	58,6	87,0
	K_2O	50,6	93,0
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 1,1 : 1	1 : 1,2 : 1,2
Olanda	N_2	87,7	128,3
	P_2O_5	98,9	112,1
	K_2O	113,1	137,1
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 1,1 : 1,3	1 : 0,9 : 1
Luxemburg	N_2	28,8	35,3
	P_2O_5	48,1	70,6
	K_2O	9,6	35,3
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 1,7 : 0,3	1 : 2 : 1
Italia	N_2	7,4	7,8
	P_2O_5	17,5	16,2
	K_2O	1,1	0,9
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 2,4 : 0,1	1 : 2,1 : 0,1
Islanda	N_2	15,0	46,3
	P_2O_5	5,0	22,2
	K_2O	7,5	16,7
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 0,3 : 0,5	1 : 0,5 : 0,4
Norvegia	N_2	12,1	45,3
	P_2O_5	18,2	45,3
	K_2O	18,2	61,3
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 1,5 : 1,5	1 : 1 : 1,3
Elveţia	N_2	6,1	17,3
	P_2O_5	68,3	58,4
	K_2O	24,5	26,0
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 11,2 : 4	1 : 3,4 : 1,5
Austria	N_2	5,3	0,5
	P_2O_5	7,1	17,5
	K_2O	5,3	13,2
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 1,3 : 1	1 : 1,8 : 1,4
Suedia	N_2	7,0	16,1
	P_2O_5	15,8	26,6
	K_2O	8,3	14,0
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 2,3 : 1,2	1 : 1,7 : 0,9
Danemarca	N_2	13,6	22,1
	P_2O_5	25,1	28,7
	K_2O	15,1	30,2
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 1,8 : 1,1	1 : 1,3 : 1,4
Portugalia	N_2	5,6	9,2
	P_2O_5	10,0	18,5
	K_2O	0,8	1,6
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 1,8 : 0,1	1 : 2 : 0,2
Grecia	N_2	2,2	5,4
	P_2O_5	4,6	4,8
	K_2O ±	1,1	0,6
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	1 : 2,1 : 0,5	1 : 0,9 : 0,1
Turcia	N_2	0,1	0,2
	P_2O_5	—	0,1
	K_2O	—	—
	$N_2 : P_2O_5 : K_2O$	—	1 : 0,5 : 0

Repartiția producției de carbonat de sodiu pe consumatori principali, într-o țară puternic industrializată, este următoarea :

Industria sticlei	28,7 %
Industria săpunului	5,8 %
Hidroxidul și bicarbonatul de sodiu	24,6 %
Prafuri pentru curățire	4,3 %
Alte produse chimice	22,5 %
Hîrtie și celuloză	3,5 %
Epurarea apei	1 %
Industria petroliferă	0,3 %
Industria textilă	1,6 %
Diverse industrii	7,7 %

*

Consumul de coloranți în unele țări, în perioada 1952—1953 a variat, după cum urmează :

	1952	1953
R.F.G.	15 028 t	24 026 t
Belgia	1 939 t	2 414 t
Spania	2 560 t	2 771 t
S.U.A.	62 386 t	71 425 t
Franța	9 108 t	13 121 t
Anglia	13 998 t	21 567 t
Italia	10 730 t	10 894 t
Japonia		19 410 t
Olanda	2 314 t	4 733 t
Elveția	1 989 t	1 971 t

*

Consumul de mase plastice pe cap de locuitor, în kg, este următorul :

	1953	1755
S.U.A.	7,5	12,5
R.F.G.	4,5	6,2
Franța	—	2
Anglia	3,9	5,4
Italia	—	0,8

*

Consumul de agenți de spălare (detergenți și săpun) pe cap de locuitor, în unele țări, în anul 1953, este următorul :

Italia	4—5 kg
Franța, Germania, Olanda	7 kg
Belgia	10 kg
S.U.A.	17 kg (9 kg detergenți plus 8 kg săpun)

CRONICĂ

COMUNICĂRILE ACADEMIEI R.P.R.

13 februarie 1956

Academician E. Macovschi : *Simpozium asupra excitației nervoase*, ținut la Berlin (Dec. 1955) și *impresii dintr-o călătorie științifică în R.D. Germană.*

27 februarie 1956

R. Vlădescu : *Aparat simplu permițind determinarea viscozității și a tensiunii superficiale relative a lichidelor biologice.*

R. Vlădescu și Angela Ciocoiu : *Tensiovisco-zimetru aplicat la controlul laptelui.*

E. Soru și M. Sternberg : *Studiul metabolismului oxidativ cu ajutorul clorurii de trifeniltetrazoniu la germenii anaerobi.*

E. Soru, C. Barber, S. Toma, V. Gritaenko și D. Bobokowschi : *Studiul chimic comparativ al unor antigene somatice extrase din Stiphy.*

Th. Săndulescu și P. Pătrășcoiu : *Determinarea perioadelor de schimb a lubrifianților.*

IN MEMORIAM

La 27 martie 1956 s-a împlinit un an de la năprasnica moarte, care l-a smuls pretimpuriu din mijlocul nostru, pe acela care a fost ing. **Mircea Constantinescu**, unul din pionerii industrializării gazului metan din țara noastră.

Născut la Craiova la 5 decembrie 1901, dintr-o familie de funcționari modești, a absolvit în 1923 Școala Politehnică din București, — Secția Industrială. Intră la început ca asistent la Școala Politehnică și apoi trece în industrie unde atacă diverse probleme tehnice cu un adînc spirit științific, care va caracteriza dealtfel întreaga sa activitate de trei decenii în slujba creiării unei industrii chimice pe bază de gaz metan în țara noastră.

Sub conducerea sa se proiectează și se pune în funcțiune în 1935 prima fabrică de negru de fum de canale și în urma bunei primiri a produsului carbomet de către industria grafică și industria de cauciuc se mai instalează alte două fabrici similare. Tot la inițiativa și sub îndrumarea sa se instalează în 1938 o fabrică de negru de fum de disociere Metanex, care consumă de opt ori mai puțin gaz metan decît negrul de fum de canale.

In 1941 ia inițiativa și conduce construirea unei fabrici de formaldehidă produsă prin oxidarea directă a gazului metan și pune bazele fabricării acidului formic și acidului oxalic din gaz metan, instalații realizate deplin pe scară industrială la începutul primului plan cincinal, ca urmare a colaborării rodnice cu specialiștii sovietici, în cadrul Sovromgazului.

După actul istoric al eliberării patriei noastre, Mircea Constantinescu contribuie cu o rîvnă sporită la mărirea producției de negru de fum, reușind să dubleze și apoi să tripleze capacitatea existentă înainte de război.

In domeniul chimizării gazului metan, Mircea Constantinescu era preocupat de găsirea căilor optime de obținere a acetilenei și în acest sens a propus și a experimentat la Uzinele Icechim un pilot de producere a acetilenei prin pirogenarea gazului metan cu abur după procedeul regenerativ, întocmind tema de proiectare și dînd parametrii pntru o instalație experimentală de producție.

Mircea Constantinescu nu-și mărginește activitatea numai în domeniul chimizării gazului metan, ci își extinde preocupările și în metalurgie, mînat de gîndul mereu prezent de a găsi noi posibilități de valorificare ale gazului metan pentru economia țării noastre. Astfel, încearcă în 1940, cînd lipsa de cocs de import se făcea resimțită, să obțină fontă de calitate prin reducerea unui amestec de cenușe de pirite cu praf de cărbune indigen și var prin încălzire într-o flacără reducătoare cu gaz metan, într-un cuptor de tipul Stürzelberg, după ce cu un an mai înainte încercase să folosească gazele reducătoare de la fabricarea negrului de fum de disociere, pentru obținerea buretelui de fier metalic prin reducerea totală a oxizilor de fier. Ambele procedee erau menite să cruțe mari cantități de cocs din import și pe drumul trasat de încercările fructuoase făcute de Mircea Constantinescu, cercetările ar trebui continuate.

In cadrul Institutului de energetică al Academiei R.P.R., Mircea Constantinescu verifică experimental calculele sale termotehnice și încercările privind utilizarea gazului metan la producerea buretelui de fier.

Decesul prematur nu i-a mai lăsat răgazul să experimenteze producerea acetilenei prin oxidarea parțială a metanului în arzătoare de suprafață, lucrare depusă la Academie și care poate fi considerată ca o încoronare a activității profesionale depusă pe tărîmul chimizării gazului metan.

Pe aceeași linie de preocupări energetice, face împreună cu un colectiv de tehnicieni și ingineri propunerea de „recuperare a căldurii la fabricile de negru de fum de canal" ară-

tînd că folosirea căldurii reziduale conţinută în aceste gaze ar putea asigura funcţionarea unei termocentrale cu o putere instalată de cca 12 000 kW.

Reamintim că la noi în ţară, Mircea Contantinescu a fost un precursor în problemele de raţionalizare a combustibililor în general şi a gazului metan în special, şi prin numeroase articole, conferinţe publice şi comunicări la asociaţiile profesionale din aceea vreme, creează încă din 1930 un curent de preocupări în acest sens şi dă soluţii practice valabile şi astăzi.

Iniţiază şi realizează încă din 1934 o staţie de comprimare a gazului metan în butelii, pentru folosirea în laboratoare, ateliere şi drept combustibil pentru autocamioane.

Muncitor neobosit şi meticulos, Mircea Constantinescu a fost un permanent exemplu pentru tovarăşii săi de muncă, îmbrăţişînd un orizont larg de preocupări teoretice şi practice, datorită uriaşei sale puteri de muncă, realizînd cu conştiinciozitate şi netăgăduită competenţă noi unităţi industriale, care sînt în funcţiune şi astăzi şi ocolind cu modestie recunoaşterea meritelor sale personale în aceste realizări.

Mircea Constantinescu era ca toţi tehnicienii ţării, dealtfel, entuziasmat de măreţele perspective deschise indstriei chimice la noi în ţară şi a dăruit cu generozitate exprienţa sa împărtăşind -o în coloanele revistelor de specialitate, — în manualele tehnice luptînd neobosit pentru promovoarea ideii de chimizare a gazului metan.

Seria de articole de înalt nivel tehnic publicate în revista noastră, în decursul primului cincinal, au fost rezumate, recenzate şi comentate în presa de specialitate străină, ceea ce dovedeşte încă odată valoarea lor ştiinţifică, ca şi celelalte peste 30 articole publicate în decursul activităţii sale.

In cele trei decenii de activitate industrială, Mircea Constantinescu a format sub îndrumarea sa un număr însemnat de ingineri şi tehnicieni care duc mai departe opera de chimizare a gazului metan începută în mare parte sub îndrumarea sa.

Revista noastră, care l-a numărat printre colaboratorii săi cei mai activi, deplînge pierderea sa prematură, tocmai cînd experienţa şi maturitatea de gîndire tehnică, care îl caracterizau, puteau fi de folos operei de chimizare a ţării în lumina directivelor Congresului al II-lea PMR.

În momentul tipăririi revistei aflăm trista veste a dispariţiei neaşteptate, a celui ce a fost

Dr. farm. Ion Polovrăgeanu

stins din viaţă la 20 martie 1956. Dr. Ion Polovrăgeanu a fost directorul Institutului de Cercetări Chimico-Farmaceutice al Ministerului Industriei Chimice, membrul al Secţiei de Chimie din Consiliul Central ASIT, vice-preşedinte al Societăţii Ştiinţelor Medicale, decorat cu Steaua R.P.R.

Născut la 29. XI. 1901 în comuna Horezu-Vîlcea, licenţiat şi apoi doctor în farmacie, Ion Polovrăgeanu, după o scurtă dar apreciată carieră didactică, s-a dedicat muncii organizatorice în cadrul Ministerului Sănătăţii, unde timp de 28 de ani a îndeplinit cu cinste şi pricepere posturi şi misiuni de răspundere, (Director la Eforia Spitalelor Civile, Director al Direcţiei Inzestrării, etc), contribuind în epoci grele la organizarea aprovizionării spitalelor cu medicamente.

Incă din aceea epocă, Dr. Polovrăgeanu s-a ocupat activ de prepararea în ţară a unor medicamente sau forme galenice, care se importau din străinătate.

Din 1948, în cadrul Institutului de Cercetări Farmaceutice şi din 1954 în calitate de director al Institutului, trecut la Ministerul Industriei Chimice, Dr. Polovrăgeanu a creeat şi înzestrat secţia Pilot I.C.C.F., a activat energic colaborarea cu industria de medicamente. Totodată însă el a activat şi pe terenul cercetării, punînd la punct prepararea — intrată în fabricaţie curentă — a unui număr de medicamente importante : produşi antiluetici cu bismut, insulină, produşi de contrast pentru Röntgen, etc.

Dispariţia Dr. Polovrăgeanu este o pierdere dureroasă pentru sectorul chimiei farmaceutice.

Om modest, muncitor, plin de bunăvoinţă pentru cei tineri, apreciat de cei ce au venit în contact cu el, memoria Dr. Polovrăgeanu va rămîne ca un model de destoinicie profesională şi delicateţe sufletească pentru toţi acei care l-au cunoscut.

ŞEDINŢA CONSILILUI CENTRAL A.S.I.T.

În ziua de 5 februarie a. c. s-a întrunit şedinţa Consiliului Central al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor, sub preşedinţia tov. Prof. Dr. Ing. **Ştefan Bălan**, *membru corespondent al Academiei R.P.R., ministrul Construcţiilor, vicepreşedinte al Consiliului Central A.S.I.T.*

In cadrul dezbaterilor s-a analizat şi apreciat activitatea depusă de Asociaţia Ştiinţifică a Inginerilor şi Tehnicienilor în cursul anului 1955; pentru promovarea progresului tehnic în producţie, în sprijinul îndeplinirii şi depăşirii sarcinilor ultimului an al primului cincinal.

Lucrările şedinţei au stabilit obiectivele principale şi planul de muncă al Asociaţiei pe anul 1956 din care reies sarcinile ce revin pentru înfăptuirea hotărîrilor celui de al II-lea Congres al P.M.R.

Tov. Ing. **Oliviu Rusu**, *prim secretar al Consiliului Central A.S.I.T. a prezentat darea de seamă asupra activităţii Asociaţiei pe anul 1955 şi planul de activitate pe anul 1956 (publicăm mai jos textul prescurtat).*

In urma discuţiilor purtate, Consiliul Central a aprobat în unanimitate rapoartele prezentate şi a adoptat Proiectul de Hotărîre al Consiliului Central A.S.I.T. din 5 februarie 1956 (textul a fost publicat în numărul anterior al revistei noastre).

DARE DE SEAMĂ

a Biroului Consiliului Central A.S.I.T. asupra activităţii Asociaţiei în anul 1955 şi a planului de activitate pe anul 1956

Text prescurtat

Asociaţia noastră menită să contribuie la îndeplinirea obiectivelor planurilor de dezvoltare ale economiei naţionale prin promovarea tehnicii înaintate, cuprinzînd cadrele cele mai calificate de conducători şi organizatori ai producţiei socialiste, trebuie să fie în primele rînduri în lupta pentru traducerea în viaţă a hotărîrilor Congresului Partidului atrăgînd şi ajutînd într-o şi mai mare măsură intelectualitatea tehnică din ţara noastră la rezolvarea importantelor probleme care-i revin în construcţia socialistă. Asociaţia noastră poate face acest lucru mai mult decît în trecut, deoarece în ultimul timp şi mai ales în anul care a trecut, şi-a înmulţit rezultatele, şi-a îmbunătăţit metodele de muncă şi şi-a întărit organizarea.

Activitatea tehnico-ştiinţifică

Bazat pe documentele partidului şi guvernului, planul de muncă pe anul 1955 era destinat să aducă o contribuţie, la ridicarea productivităţii muncii, la scăderea preţului de cost şi îmbunătăţirea calităţii produselor pe baza folosirii rezervelor interne ale producţiei.

Pe baza planului de muncă, a documentelor de partid şi de Stat din ţara noastră şi din Uniunea Sovietică, apărute în cursul anului, activitatea Asociaţiei a fost îndrumată tot mai accentuat spre introducerea şi folosirea tehnicii noi în producţie, spre organizarea superioară a procesului de producţie, dîndu-se o atenţie deosebită înzestrării industriei şi agriculturii cu utilaj nou, perfecţionat, produs în ţară, folosirii şi modernizării celui existent, pentru obţinerea de indici superiori.

Un rol important revenea în această direcţie secţiei construcţii de maşini (preşedinte ing. I. Grosu), care singură sau în colaborare cu alte secţii a pus în dezbatere în consfătuiri problema îmbunătăţirii calităţii maşinilor unelte fabricate în ţară (la Oradea); măsuri pentru modernizarea secerătorilor-legători aflate în funcţie (la Bucureşti), ş. a. De asemenea, secţia electricitate (preşedinte prof. ing. Martin Bercovici), a dezbătut probleme privind utilizarea maşinilor sincrone sau sincronizate în acţionările din unele ramuri industriale : mecanizarea lucrărilor la pozarea cablurilor, fabricarea de grupuri electrogene necesare electrificării rurale etc. Secţia industrie alimentară (preşedinte prof. D. Moţoc) a dezbătut propuneri înaintate apoi Ministerului Industriei Alimentare şi Comitetului de Stat al Planificării, privind organizarea reţelei frigotehnice pentru produse alimentare în R.P.R., atît în general, cît şi în detalii, (transporturile frigorifere, fabricarea gheţei uscate), propuneri cu privire la mărirea randamentului ambarcaţiunilor şi uneltelor folosite în pescuitul nostru marin ş. a.

In conformitate cu planul de activitate, unele secţii de specialitate ale Consiliului Central s-au preocupat de organizarea mai bună a producţiei în unele întreprinderi, trimiţînd comisii care au studiat la faţa locului problemele şi au formulat propuneri dezbătute apoi cu colectivele din întreprinderi. Aşa a procedat secţia construcţii de maşini la fabrica Tudor Vladimirescu şi secţia metalurgie la Combinatul Metalurgic Reşiţa.

Orientarea activităţii tehnico-ştiinţifice către problemele introducerii tehnicii noi şi organizării ştiinţifice a producţiei, răspundea preocupărilor membrilor Asociaţiei, drept care ei au participat la rezolvarea lor; aceasta a avut ca urmare îmbunătăţirea activităţii tehnico-ştiinţifice a numeroase filiale A.S.I.T. care au devenit promotori ai organizării superioare a producţiei în industrie. Astfel, filiala Stalin (preşedinte dr. S. Crişan), la îndemnul Comitetului Regional de Partid, cu ajutorul unor comisii formate din specialişti de la Institutul de Mecanică şi uzinele „Ernst Thällman", a analizat întregul proces tehnologic de la 11 întreprinderi metalurgice din regiune; cu acest prilej au fost stabilite şi discutate într-o consfătuire regională măsuri pentru folosirea optimă a maşinilor şi utilajelor şi pentru introducerea de procedee noi de lucru în funcţie de specificul întreprinderilor. Această acţiune a avut un puternic ecou în întreprinderi determinînd şi întreprinderile textile din regiune să ceară sprijinul filialei; după acest exemplu şi alte filiale din ţară au întreprins acţiuni similare.

Astfel datorită secţiei industriei uşoară (preşedinte ing. S. Rădulescu) a filialei Bucureşti şi ICTPC, s-a reuşit să se mărească în trim. II cu 6% turaţia la circa 400 războaie de ţesut, număr care pînă la sfîrşitul anului a sporit cu 120. La Ploieşti secţia petrol (preşedinte ing. P. Lupu) a pus la punct procedeul de combatere a coroziunii la pompele de extracţie a ţiţeiului, care, experimentat la una din sondele cele mai agresive din schela Boldeşti, a dus la prelungirea duratei de funcţionare a pompelor cu 150—300%, ceea ce a determinat extinderea lui, cu bune rezultate, în mai multe şantiere.

Odată cu promovarea metodelor înaintate, comitetele secţiilor de specialitate ale unor filiale au dat un ajutor concret întreprinderilor care aveau greutăţi pentru organizarea mai bună a producţiei. Astfel, secţia construcţii a filialei Bucureşti (preşedinte ing. Gyaly Zoltan) a ajutat timp de trei luni întreprinderea de prefabricate „Progresul" să stabilească şi să aplice unele măsuri tehnico-organizatorice, care au dus la depăşirea planului de producţie, care pînă atunci nu era realizat decît în proporţie de 70—80%.

Rezolvarea problemelor tehnico-ştiinţifice ale întreprinderilor intră însă în măsură din ce în ce mai mare în preocupările cercurilor A.S.I.T., dintre care tot mai numeroase sînt cele care au obţinut rezultate pozitive.

Creşterea activităţii tehnico-ştiinţifice în anul 1955 faţă de 1954 este arătată de unele cifre. Secţiile de specialitate al Consiliului Central au organizat 34 consfătuiri (23 în 1954); 13 şedinţe de referate şi comunicări (nici una în 1954); 20 studii ale activităţii unor întreprinderi, 10 schimburi de experienţă în problemele organizării producţiei etc. Secţiile

de specialitate ale filialelor au întocmit 629 studii, au organizat 264 consfătuiri şi 329 schimburi de experienţă. La acestea se mai adaugă nenumărate acţiuni duse de cercurile A.S.I.T.

Mai mult decît în trecut, activitatea Asociaţiei noastre s-a orientat tot mai accentuat în spre stabilirea de soluţii aplicabile imediat problemelor ridicate de introducerea tehnicii noi şi organizarea producţiei în scopul ridicării productivităţii muncii şi reducerii preţului de cost. Găsind astfel de soluţii, colectivele Asociaţiei au simţit şi interesul de a urmări aplicarea în practică a concluziilor. In cursul acestui an, în afară de rezoluţii ale consfătuirilor, s-au înaintat organelor de conducere de Stat şi alte documente, prezentînd situaţia în anumite domenii şi propunînd luarea de măsuri. Prezentarea de propuneri organelor interesate trebuie să fie în viitor etapa de încheiere a tuturor studiilor şi primul pas ce se face pentru aplicarea lor în practică.

In acest an a fost simţită o creştere calitativă a întregii activităţi, ca urmare a atragerii în muncă a unui număr mai mare de cadre valoroase. Răspunzînd problemelor care frămîntă pe ingineri şi tehnicieni, de activitatea Asociaţiei s-au simţit atraşi specialişti capabili să propună soluţiile cele mai corespunzătoare. Astfel în cadrul Asociaţiei îşi dau aportul oameni de ştiinţă — academicieni şi membri corespondenţi ai Academiei — profesori de la institutele politehnice din Bucureşti, Iaşi, Cluj, Timişoara, Institutul de Mecanică Oraşul Stalin şi alţi specialişti din institute de cercetări şi proiectări ca şi inginerii şi tehnicienii cei mai buni din industrie şi agricultură, care conduc colective sau întocmesc lucrări în cadrul lor.

Rezultatele mai bune se datoresc şi faptului că metodele de muncă în Asociaţie s-au îmbunătăţit. Consfătuirile în special s-au dovedit că dau posibilitatea celei mai bune rezolvări a problemelor, ele reuşind să asigure participarea specialiştilor atît în domeniul cercetării, cît şi din domeniul activităţii practice. Experienţa cîştigată a îmbunătăţit mult forma în care se desfăşoară ; ele sînt mai bine pregătite, conţinutul lor este cunoscut sub formă de referate, iar lucrările lor au început a fi publicate. S-au dovedit utile pentru desfăşurarea consfătuirilor, vizitele în întreprinderile de specialitate, organizarea de expoziţii, prezentarea de filme, etc. Pe lîngă consfătuirile cu caracter larg s-au organizat dezbateri ale unor probleme în cadrul mai restrîns de specialişti.

Merită a fi relevată în acest sens consfătuirea „Căile pentru realizarea programului de construcţii agrozootehnice" organizată de secţia de construcţii (preşedinte ing. M. Ţigoiu). Unele din referatele prezentate fuseseră dezbătute anterior în consfătuiri restrînse ; referatele au pus în dezbatere proiecte şi lucrări executate, cunoscute de participanţi, expuse într-o expoziţie organizată cu concursul C.S.A.C. In aceste condiţii consfătuirea la care au participat circa 300 ingineri şi tehnicieni a putut trage concluzii corespunzătoare privind îndeplinirea programului de construcţii în agricultură.

In activitatea tehnico-ştiinţifică a Asociaţiei s-au resimţit însă unele lipsuri şi deficienţe importante. Astfel, deşi ramurile economiei menite să se dezvolte cel mai mult în viitor sînt industria chimică şi industria petrolului, activitatea secţiilor respective ale Consiliului Central a fost necorespunzătoare. Deşi secţia petrol (preşedinte prof. Gh. Constantinescu) se putea bizui pe activitatea organizată a colectivelor din filiala Ploieşti, ea s-a limitat la colectivul din Bucureşti, care a răspuns în mică măsură chemărilor punînd secţia în situaţia de a nu-şi îndeplini planul de muncă. Astfel, consfătuirile programate a dezbate reducerea preţului de cost în foraj şi extracţie nu au putut fi organizate, deşi ele trebuiau să pună în discuţie probleme importante tehnico-economice ridicate de ingineri şi tehnicieni în consfătuirile anterioare.

Dintre numeroasele comisii ale secţiei chimie, o activitate cu rezultate bune a dus numai comisia pentru problemele îngrăşămintelor, care a organizat o consfătuire şi a întocmit un studiu ; deşi şi alte comisii s-au întrunit, activitatea lor nu a fost dusă pînă la stadiul încheierii concluziilor, cum s-au întîmplat cu dezbaterile asupra fabricării oxidului de magneziu, care s-au purtat numai asupra unei părţi din procedeele folosite. Au fost neglijate de secţie unele probleme importante ale întreprinderilor, ca reducerea consumurilor specifice la unele materii prime sau auxiliare, la care consumurile întrec indicii care se obţin în străinătate, arătînd o slabă preocupare a secţiei pentru problemele concrete ale producţiei.

Este cunoscut că deşi gradul de înzestrare al întreprinderilor cu maşini şi agregate a crescut substanţial în decursul cincinalului, productivitatea muncii nu a atins nivelul corespunzător planificat. Congresul Partidului a accentuat că ridicarea productivităţii este sarcina esenţială şi că ea trebuie obţinută în primul rînd pe calea folosirii mai bune a tehnicii existente : importanţa acestui lucru nu trebuia să scape comitetelor secţiilor de specialitate. In consfătuirea unională cu lucrătorii din industrie, tov. Bulganin arată că introducerea tehnicii noi trebuie să ţină seama de interesele economice ale Statului ; soluţiile tehnice propuse trebuie să fie bine motivate din punct de vedere economic. Avînd în vedere aceste cerinţe trebuie să ne îndreptăm mai mult atenţia către modernizarea utilajelor existente şi alte soluţii asemănătoare mai puţin costisitoare decît investiţiile, ele fiind aplicabile de multe ori imediat.

In general, însă, în dezbaterile noastre a lipsit analizarea problemelor sub aspectul economic. Numai în puţine consfătuiri, cum a fost cea privitoare la ridicarea producţiei şi îmbunătăţirea calităţii îngrăşămintelor azotoase, s-au dezbătut şi urmările economice ale procedeelor propuse. Majoritatea temelor privind aspectele economice ale producţiei prevăzute în planurile de muncă ale secţiilor de specialitate, în special problemele reducerii preţului de cost, au fost neglijate ceea ce arată că problemele sînt privite parţial, numai sub aspectul tehnico-ştiinţific rupt de aspectul economic cu care alcătuieşte o unitate dialectică.

Congresul Partidului a dat reducerii preţului de cost o mare importanţă, socotind-o o problemă centrală a organizării producţiei, fără care nu se poate realiza progresul în economia naţională. Este necesar ca în viitor să dăm o atenţie mult mai mare problemelor economice şi în special reducerii preţului de cost pentru ca propunerile noastre să fie şi mai folositoare economiei naţionale.

De mare importanţă pentru ridicarea productivităţii muncii şi reducerea preţului de cost este extinderea experienţei colectivelor fruntaşe şi a metodelor înaintate de organizare a producţiei pe care ele le aplică. Bine s-a orientat secţia electricitate a Consiliului Central A.S.I.T., care în scopul ridicării productivităţii muncii în întreprinderile electrotehnice, a studiat sistemul de lucru pe bandă la întreprinderile de confecţii şi le-a propus pentru aplicare în unele întreprinderi electrotehnice. De asemenea, secţia mine care a pus în discuţie utilizarea mecanizării în minele de lignit ; studierea metodelor colectivelor fruntaşe, generalizarea lor ştiinţifică, promovarea acestor metode, trebuie să constituie o preocupare esenţială pentru Asociaţia noastră. Din păcate, multe secţii de specialitate uita acest lucru şi se silesc să găsească soluţii noi care abia apoi să fie verificate în practică, neglijînd soluţiile aplicate în întreprinderile fruntaşe. In felul acesta se uită că aportul specific al Asociaţiei noastre în progresul tehnicii producţiei stă în primul rînd în generalizarea ştiinţifică a practicii industriale.

Ridicarea nivelului ştiinţific al membrilor A.S.I.T

Şi în anul 1955, perfecţionarea cadrelor a fost obiectivul principal al publicaţiilor. Revistele tehnice au apărut cu regularitate, lunar, în tot cursul anului 1955. Au fost tipărite 6 240 pagini de tipar. In redacţie, pînă la 31 decembrie 1955 au intrat 1 492 articole, din care au fost publicate 1 050. Faţă de anul 1954, se observă o creştere a colaboratorilor cu peste 500 articole, datorită în mare parte sporirii numărului articolelor sosite din diferite centre industriale, al căror procent a crescut la 34 %, faţă de 22 % în 1954. Gazeta Tehnica Nouă a apărut cu regularitate în 24 numere, cu un tiraj de 30 000 exemplare, publicînd 720 articole şi inovaţii. Spre deosebire de trecut, publicaţiile au început să găsească forme mai variate de a prezenta tehnica nouă. Dacă în trecut cea mai mare parte dintre articole erau articole monografice, dezvoltate, în anul 1955 s-au publicat articole mai scurte, mai vii, atacînd probleme mai restrînse ale producţiei cu concluzii pentru practică.

Dacă nivelul publicaţiilor noastre s-a îmbunătăţit, în acelaş timp în cursul anului 1955 s-au luat măsuri pentru îmbunătăţirea difuzării lor, care se făcea cu totul nesatisfăcător de centrul de difuzare a presei. In primele trimestre ale anului

1955, cu aparatul Asociației s-a dus o acțiune sistematică pentru sporirea numărului de abonamente, ajungîndu-se la dublarea lui. Începînd cu trimestrul IV al anului 1955 a fost organizat un serviciu de difuzare a publicațiilor.

Revistele A.S.I.T. s-au dovedit în același timp un bun mijloc de a populariza realizările din țara noastră și a activității celor mai buni tehnicieni de la noi; tot mai numeroase sînt articolele recenzate în Uniunea Sovietică, în țările de democrație populară sau în occident. Prin aplicarea în practică a numeroaselor concluzii ale articolelor, s-a arătat că publicațiile A.S.I.T. influențează activitatea tehnico-inginerească. Aceasta impune o responsabilitate sporită tuturor celor care se ocupă de editarea revistelor tehnice, o mai mare seriozitate și spirit științific în tratarea problemelor.

Revistele A.S.I.T. contribuie la îndeplinirea acelorași obiective pe care le urmăresc și celelalte acțiuni ale Asociației, de aceea materialele publicate trebuie să facă o mai mare propagandă tehnicii noi, să folosească în acest scop forme multiple și variate, să pregătească și să tragă concluzii folositoare pentru practică, verificate de experiența înaintată, de pe pozițiile intereselor economice ale statului. Pentru aceasta trebuie să se dea o mai mare atenție aspectului economic al problemelor, care încă la multe reviste este subapreciat.

Pe lîngă tratarea atentă a realizărilor tehnicii înaintate, revistele trebuie în mai mare măsură să stimuleze lupta de opinii în rezolvarea problemelor economiei naționale și să organizeze discuții sistematice pentru a primi sugestii și soluții din partea cititorilor. In același timp, este necesar să se ia poziție hotărîtă de combatere a concepțiilor și metodelor necorespunzătoare ale unor ingineri sau tehnicieni, criticîndu-se ceea ce este vechi și înapoiat în organizarea producției socialiste, în tehnică și științele tehnice în țara noastră.

In anul 1955 prin apariția volumului VII, ultimul al primei ediții a Lexiconului Tehnic Romîn, a fost încheiată după o muncă neîntreruptă de 8 ani, cea mai importantă lucrare tehnico-științifică a Asociației, adresată inginerilor și tehnicienilor. Rezultat al unui mare efort colectiv, Lexiconul Tehnic Romîn este o contribuție deosebită adusă sistematizării, unificării și fixării termenilor tehnici și științifici din limba noastră. In detaliu cea mai mare parte a termenilor constituie nu numai simple definiții, ci o prezentare originală, concentrată a cunoștințelor referitoare la noțiunile respective. Lexiconul Tehnic Romîn are și slăbiciuni mai ales în primele volume; unele din erori au fost corectate la ultimul volum, în supliment; ele vor fi lichidate în ediția II-a la elaborarea căreia s-a trecut.

Apreciînd înalta valoare a acestei lucrări, colectivul de conducere format din prof. R. Răduleț, prof. Ștefan Bălan-vicepreședinte al A.S.I.T., Ing. Carol Neuman — membru al Consiliului Central și prof. Radu Țițeica, i s-a atribuit de Consiliul de Miniștri al R.P.R. premiul de Stat Cl. I. Felicităm cu acest prilej întregul colectiv al Lexiconului Tehnic Romîn și îi urăm noi succese în elaborarea ediției a II-a.

In cursul anului 1955 Biroul Consiliului Central a analizat problema ridicării nivelului inginerilor. Sesizînd necesitatea ca inginerii să fie ținuți în curent cu progresul tehnicii pentru a fi în măsură să conducă producția socialistă pe linia dezvoltării ei continue, examinînd experiența cîștigată în acest domeniu în U.R.S.S. și țările de democrație populară s-a ajuns la concluzia că este necesară organizarea unui sistem care să cuprindă treptat pe toți inginerii din producție în scopul de a le asigura o bază științifică pentru însușirea celor mai noi realizări ale tehnicii.

Filialele au acordat în acest an o importanță sporită pregătirii membrilor Asociației în domeniul economic, determinate mai ales de acțiunea pentru realizarea de acumulări socialiste peste plan, organizînd conferințe și consfătuiri asupra prețului de cost, folosirii rezervelor interne ale producției, acumulărilor bănești ș. a. In total, fără a socoti conferințele ținute în cercurile A.S.I.T. au fost ținute de către secțiile de specialitate și comitetele de filială, un număr de circa 1 100 conferințe cu caracter tehnico-științific sau economic.

O contribuție de seamă au adus unele filiale și numeroase cercuri A.S.I.T. în acțiunea de ridicare a calificării tehnice a maiștrilor. Cercurile, filialele ASIT și secțiile de specialitate sînt datoare să îngrijească de ridicarea pregătirii tehnice a maiștrilor, ajutîndu-i să-și întărească rolul de organizatori direcți ai producției; de asemenea, trebuie să acorde o mai mare atenție inginerilor a căror răspundere în organizarea și conducerea producției este hotărîtoare, astfel ca fiecare inginer să aducă contribuția sa la perfecționarea producției și la dezvoltarea întrecerii socialiste.

Organizarea activității

In prezent, la Consiliul Central A.S.I.T. funcționează 11 secții de specialitate, din care majoritatea și-au stabilit o linie în activitate pe care au urmărit-o consecvent. Astfel, o activitate susținută au dus secțiile de electricitate (președinte prof. M. Bercovici), industria alimentară (președinte prof. D. Moțoc), construcții de mașini (președinte prof. I. Grosu), construcții (președinte ing. M. Țigoiu), secția științelor agricole (președinte ing. Al. Priadcenco) și în ultimul timp secția mine (președinte ing. D. Lubenescu, vice-președinte D. Antoci) și secția inductria ușoară (președinte ing. A. Kun). In țară funcționează 19 comitete de filiale. Desfășoară o bună activitate comitetele filialelor: Stalin, București, Ploiești, Timișoara, Iași, Cluj, Constanța, Galați, R.A.M., care coordonează și îndrumează activitatea secțiilor de specialitate și a cercurilor A.S.I.T. Ca urmare a modificărilor raionale administrative, au fost transformate în subfiliale, filialele Aral, și Bîrlad. Pe lîngă cele 19 comitete de filială, activează o bună parte din cele 184 secții de specialitate organizate. Numărul cercurilor A.S.I.T. a ajuns 1 231 dintre care 175 în agricultură. Dacă la începutul anului 1955 numărul membrilor era 43 914, la sfîrșitul anului el ajunsese 50 590, ceea ce reprezintă o creștere totală de 15% (ingineri 18%; tehnicieni 14%; fruntași și inovatori 10%).

Secțiile de specialitate ale comitetelor de filială și-au organizat în acest an mai bine activitatea și și-au stabilit mai bune legături cu cercurile a căror activitate s-a îmbunătățit și datorită sprijinului dat. In acest fel linia Consiliului Central A.S.I.T. de organizare a activității pe specialitate a fost verificată de practică. Ca urmare a experienței organizatorice cîștigate, Biroul Consiliului Central a întocmit și difuzat filialelor un material asupra regulilor de urmat în organizarea activității A.S.I.T.

Cercurile A.S.I.T. s-au întărit și prin colaborarea cu sindicatele în unele acțiuni, cum a fost cursurile pentru pregătirea maiștrilor și mai ales concursul de inovații pe țară.

Congresul Partidului a pus sarcini importante în fața organizațiilor sindicale și anume de a studia împreună cu conducerea fabricei, uzinei, șantierului, la fiecare loc de muncă, atelier sau secție, cele mai potrivite metode pentru creșterea productivității muncii, pentru reducerea prețului de cost, pentru îmbunătățirea calității producției și de a stabili măsuri care să fie dezbătute, perfecționate și puse în aplicare de colectivul întreprinderii.

Astfel de sarcini ale organizațiilor sindicale pot să fie aduse în bune condiții la îndeplinire, numai dacă cercurile A.S.I.T. din întreprindere vor mobiliza pe ingineri și tehnicieni să studieze problemele stabilite de raportul Comitetului Central P.M.R. și să găsească soluții, care să fie puse în largă dezbatere.

Biroul Consiliului Central însuși, deși a stabilit în general reguli pentru îmbunătățirea activității, Asociația nu a urmărit aplicarea lor și nu a analizat decît o dată în ședințele sale, activitatea unor secții de specialitate. Aceasta explică de ce munca în unele secții de specialitate a rămas în urmă. Nu a fost analizată nici activitatea unor comitete de filială mai importante, legăturile lor cu secțiile de specialitate, așa încît deficiențe ca cele semnalate au putut să se mențină.

Răspunderea pentru această situație îi revine și Secretariatului Consiliului Central A.S.I.T. Activitatea secretarilor de secție nu a fost organizată pentru întărirea legăturilor secțiilor cu cercurile A.S.I.T. Sesizări și studii ale secțiilor filialelor au fost prezentate în ședințele comitetelor secțiilor centrale fără să se tragă concluzii asupra lor, astfel încît unele rezultate ale activității Asociației n-au fost puse în valoare. Această situație se datorește în mare măsură faptului că nu au fost creeate decît de puține secții legături de lucru cu secțiile filialelor; pe viitor, este necesar ca aceste legături de lucru să se constituie, la început cel puțin pentru preocupările cu caracter permanent.

In formarea unei opinii inginereşti a fiecărui membru al asociaţiei cea mai mare influenţă o au activitatea cercurilor A.S.I.T.

In comitetele secţiilor de specialitate, în comitetele de redacţie, nu sînt antrenaţi în măsură suficientă specialişti tineri pe care îi avem dintre candidaţii în ştiinţe tehnice, deşi ar putea aduce o contribuţie efectivă la rezolvarea problemelor.

In activitatea cercurilor secţiilor, de specialitate, comitetelor de filiale, se resimte lipsa controlului sistematic al membrilor Asociaţiei asupra organelor de conducere. De la Congresul A.S.I.T. din 1951, nu s-au ţinut conferinţele filialelor, iar adunări generale ale cercurilor A.S.I.T. s-au ţinut sporadic. Pentru îmbunătăţirea activităţii organelor de conducere, este necesar să fie chemaţi a-şi spune cuvîntul membrii Asociaţiei, organizînd în cursul acestui an adunările generale ale cercurilor A.S.I.T. şi conferinţelor filialelor şi subfilialelor A.S.I.T.

In organizarea actuală a secţiilor de specialitate, Biroul Consiliului Central a sesizat că nu pot fi bine cuprinse unele probleme cu caracter general, în special tehnico-economice, legate de ridicarea productivităţii muncii şi reducerea preţului de cost, cum ar fi de pildă pregătirea fabricaţiei, care există în toate ramurile de producţie. Deoarece rezolvarea acestor probleme nu poate fi fundamental deosebită în diferite ramuri de producţie, Biroul Consiliului Central a înfiinţat o comisie pentru aceste probleme, care va activa în colaborare cu C.S.P. şi cu organizaţiile centrale, în deosebi cu ministerele industriale, pentru rezolvarea unor probleme ale ridicării productivităţii muncii în fabricaţie, în cercetare şi în operaţiile tehnico-administrative.

Activitatea Asociaţiei în ultimul an, cu toate scăderile şi deficienţele analizate, a sporit şi s-a îmbunătăţit; Asociaţia noastră devine din ce în ce mult mai folositoare pentru intelectualitatea tehnică din ţara noastră, mai plină de roade pentru dezvoltarea şi perfecţionarea producţiei socialiste a patriei noastre. Aceasta se datoreşte faptului că în activitatea sa Asociaţia este călăuzită de învăţătura partidului nostru şi caută să pună în practică hotărîrile lui. Sprijinul organizaţiilor de partid a fost simţit în dezvoltarea activităţii Asociaţiei; comitetele regionale de partid ca cel al regiunei Stalin au orientat activitatea filialelor A.S.I.T. şi le-au creat condiţii pentru întărirea ei. Aplicarea în practică a liniei partidului nostru, a hotărîrilor sale, sprijinul organizaţiilor de partid constituie pentru Asociaţia noastră chezăşia succesului activităţii ei.

Planul de activitate pe anul 1956

Planul de activitate al Asociaţiei pe anul 1956 se întemeiază pe Rezoluţia Congresului al II-lea al P.M.R. cu privire la aducerea la îndeplinire a programului de muncă şi luptă, stabilit de raportul C.C. al P.M.R.

Planurile de muncă, întocmite de acord cu conducerea ministerelor, pe secţii de specialitate, răspund acestor cerinţe.

Astfel este prevăzută studierea şi dezbaterea în diferite forme, a problemei dezvoltării tehnicii noi pentru ridicarea productivităţii muncii în diferite sectoare de bază ale economiei naţionale cum sînt sectoarele energetic şi electrotehnic, construcţii, industria lemnului, industria alimentară şi altele. Aceste dezbateri urmăresc în primul rînd să analizeze principalele realizări ale tehnicii obţinute în ţară şi peste hotare şi să stabilească cele care vor trebui studiate cu amănunţime pentru a fi aplicate în practică. O mare atenţie urmează a se da cercetărilor făcute în ţară în institute, cît şi în uzine pentru a fi puse în practică.

Este prevăzută, de asemenea, dezbaterea complexă a problemei ridicării productivităţii muncii în unele ramuri de seamă ale industriei cum sînt construcţii de maşini, industria uşoară ş. a. care prevăd căile de mărire a productivităţii muncii şi reducerea preţului de cost în special prin mecanizarea proceselor de producţie (secţia construcţii de maşini), prin modernizarea utilajului şi introducerea tehnicii noi, etc.

Ţinînd seama de importanţa pe care o are utilajul în ridicarea nivelului tehnic al economiei, au fost prevăzute studii privind această problemă în domeniul industriei petrolului, construcţiei de maşini ş. a. Se prevede astfel analizarea stadiului actual al tehnicii construcţiei utilajului petrolifer în ţară şi străinătate (secţia petrol), îmbunătăţirea uneltelor şi mecanismelor pentru exploatările forestiere fabricate în ţară (secţia industria lemnului), îmbunătăţirea utilajului fabricat în ţară pentru industria morăritului (secţia industria alimentară), etc.

In problemele agriculturii, în vederea sporirii randamentului la hectar, sînt prevăzute acţiuni pentru dezvoltarea mecanizării, aplicarea metodelor agrotehnice avansate în condiţiile specifice de climă şi sol, folosirea îngrăşămintelor chimice, combaterea dăunătorilor, mărirea productivităţii muncii.

Pentru aducerea la îndeplinire a planului de muncă şi pentru ridicarea nivelului activităţii Asociaţiei, este necesar ca rezolvarea problemelor înscrise în plan să se facă complex, atacîndu-le atît sub aspectul tehnico-ştiinţific, cît şi sub aspectul economic; să se urmărească cu mare grije ca, concluziile rezultate în urma dezbaterii problemelor să corespundă întradevăr posibilităţii industriei noastre, pentru a putea fi puse imediat în practică.

In rezolvarea problemelor puse în dezbatere, trebuie să se ţină seama, pe lîngă rezultatele, cunoscute din literatura tehnico-ştiinţifică şi de rezultatele obţinute în producţie de întreprinderile fruntaşe, activitatea orientîndu-se în primul rînd spre generalizarea ştiinţifică a rezultatelor obţinute în practică.

Secţiile de specialitate să fie ajutate de Consiliul Central şi de Biroul Consiliului Central, care să dea în primul rînd atenţie întăririi secţiilor de petrol, chimie, mine şi metalurgie, adică acelor secţii care corespund sectoarelor pe a căror întărire se bazează dezvoltarea economică a ţării.

Pentru a stimula activitatea membrilor Asociaţiei este necesar ca încă de la începutul anului să se ia măsuri pentru rezolvarea problemei ridicate de Consiliul Central încă din anul trecut şi anume a instituirii de premii pentru activitatea tehnico-ştiinţifică, care să fie acordate, prin concursuri şi pe baza regulamentului de premiere, celor mai buni activişti ai Asociaţiei.

Ca mijloc de stimulare deosebită a activităţii tehnico-ştiinţifice, depuse de ingineri şi tehnicieni în cadrul Asociaţiei, este necesar să se instituie şi să se acorde de Consiliul Central titluri de membru de onoare al Asociaţiei. De asemenea, pentru inginerii şi tehnicienii, care printr-o activitate perseverenta au dovedit că luptă pentru progresul economic al ţării noastre, prin aplicarea perseverentă a tehnicii înaintate, să se propună Consiliului de Miniştri instituirea titlului de „Tehnician Emerit al Republicii Populare Romîne".

Planul de activitate al Asociaţiei cuprinde numeroase probleme de interes imediat. Pentru a contribui însă la asigurarea progresului neîntrerupt al tehnicii în economia naţională a ţării, pe lîngă aceste probleme Asociaţia trebuie să prezinte membrilor săi perspectivele dezvoltării tehnicii mondiale şi mai ales a tehnicii sovietice prezentate în „Proiectul de directive al Congresului al XX al P.C.U.S. cu privire la cel de al şaselea plan cincinal".

„REVISTA DE CHIMIE", organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R. P. R. * Redacţia: Bucureşti str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 şi 3.07.30. Administraţia şi Casieria Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin. * Revista este editată de „ASIT" * Abonamentele se primesc la toate oficiile poştale, de la oraşe şi sate prin factorii poştali, la secţiile raionale de Difuzare a Presei şi la *sediul redacţiei din str. Ioan Ghica nr. 3.*

Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; * Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri lei 30 anual; * Preţul unui exemplar 5 lei.

ŞEDINŢA DE LUCRU A BIROULUI CONSILIULUI CENTRAL A.S.I.T. CU PREŞEDINŢII ŞI SECRETARII FILIALELOR

In zilele de 3 şi 4 martie a.c. a avut loc şedinţa de lucru a Biroului Consiliului Central A.S.I.T. cu preşedinţii şi secretarii filialelor A.S.I.T. din ţară.

Din partea Consiliului Central A.S.I.T. au participat tovarăşii N. Popescu Doreanu, prof. ing. T. Tănăsescu, ing. Al. Priadcenco — vice-preşedinţi ai Asociaţiei — prof. ing. M. Bercovici, prof. ing. Rădulet, ing. I. Grosu — membri în Biroul Consiliului — ing. O. Rusu — prim secretar — prof. M. Manoliu şi ing. C. Negoiţă — secretari ai Asociaţiei.

In cadrul şedinţei a fost analizată activitatea depusă de filiale în anul 1955, s-au stabilit sarcinile ce le revin pentru înfăptuirea hotărîrilor celui de al II-lea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn, s-a expus proiectul de desfăşurre a adunărilor generale a cercurilor A.S.I.T. şi conferinţelor filialelor şi subfilialelor.

Tov. ing. Oliviu Rusu, prim-secretar al Consiliului Central A.S.I.T. prezentînd Darea de seamă asupra activităţii Comitetelor de filială pe anul 1955 şi a planului de muncă pe anul 1956, a arătat că în anul 1955, planurile de muncă ale Comitetelor de filială au fost astfel orientate încît să contribuie la ridicarea productivităţii muncii, la scăderea preţului de cost şi la îmbunătăţirea calităţii produselor, prin folosirea largă a tehnicii noi şi a resurselor interne ale producţiei.

In activitatea tehnico-ştiinţifică a filialelor au fost întîlnite însă şi unele lipsuri. Astfel, la unele filiale nu s-a acordat atenţia cuvenită activităţii unor secţii ca Industria Chimică şi Industria petroliferă, menite să se dezvolte considerabil în cadrul actualului cincinal; alte filiale au neglijat faptul că productivitatea muncii trebuie obţinută în primul rînd pe calea folosirii mai bune a tehnicii existente; de asemenea, majoritatea temelor privind aspectele economice ale producţiei, prevăzute în planurile de muncă ale secţiilor de specialitate de la filiale, în special problemele reducerii preţului de cost, au fost tratate insuficient.

In general, cu toate aceste lipsuri, activitatea tehnico-ştiinţifică a filialelor a crescut simţitor în cursul anului 1955. Prin cele 629 studii întocmite, 264 consfătuiri şi 329 schimburi de exeperienţă organizate, secţiile de specialitate ale filialelor au adus o contribuţie dintre cele mai valoroase la realizarea obiectivelor Asociaţiei.

In linii generale, se poate constata că în cursul ultimului an, activitatea filialelor A.S.I.T. s-a dezvoltat şi îmbunătăţit simţitor. Prin seriozitatea cu care se iau în considerare sarcinile Asociaţiei, activitatea filialelor devine pe zi ce trece o contribuţie tot mai rodnică pentru dezvoltarea şi perfecţionarea producţiei socialiste a patriei noastre.

Planurile de activitate ale filialelor, pe anul 1956, în ansamblul lor, se întemeiază pe rezoluţia Congresului al II-lea P.M.R. precum şi pe Hotărîrea Consiliului Central A.S..I.T. din 5 februarie a.c.

Pentru atingerea măreţelor obiective care stau în faţa inginerilor şi tehnicienilor din patria noastră, planurile de muncă întocmite de filiale şi secţii prevăd o serie de probleme de mare însemnătate pentru introducerea tehnicii noi, extinderea experienţei înaintate în producţie, îmbunătăţirea condiţiilor de muncă în industrie şi în agricultură, ridicarea necontenită a nivelului tehnic al membrilor Asociaţiei etc.

Din discuţiile purtate asupra Dării de seamă a reieşit că în cursul anului trecut s-a îmbunătăţit activitatea acelor filiale care au fost sprijinite, îndrumate şi controlate de către organizaţiile regionale de partid. O fructoasă colaborare a fost realizată între Consiliile Sindicale Regionale şi filialele A.S.I.T., mai ales în cadrul Concursului de Inovaţii pe ţară, încheiat la 7 noiembrie, 1955.

Prezentînd proiectul de desfăşurare a Adunărilor generale ale cercurilor A.S.I.T. şi conferinţelor filialelor şi subfilialelor, tov. ing. C. Negoiţă — secretar al Consiliului Central A.S.I.T. — a arătat că pentru îndeplinirea importantelor obiective economice ale celui de al doilea plan cincinal, prin ridicarea nivelului tehnic în toate ramurile economiei naţionale şi creşterea considerabilă a productivităţii muncii, inginerii şi tehnicienii trebuie să fie în primele rînduri în activitatea vie de aplicare în practică, a Hotărîrilor celui de a II-lea Congres al P.M.R.

In vederea statornicirii rolului inginerilor şi tehnicienilor în introducerea tehnicii noi şi organizarea superioară a producţiei, Consiliului Central A.S.I.T. a hotărît ţinerea în acest an a Congresului Asociaţiei.

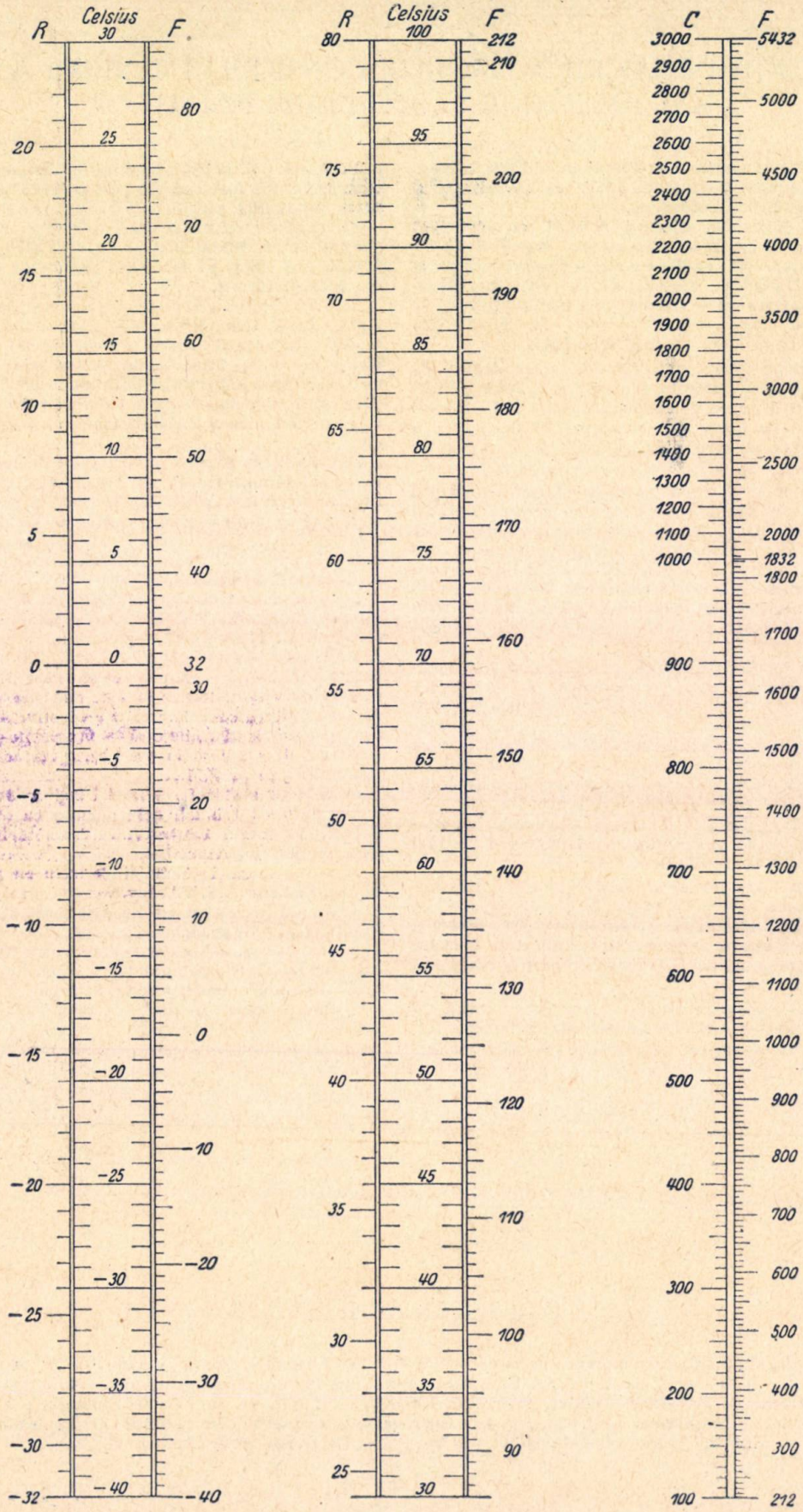
Incheiind lucrările şedinţei de lucru cu preşedinţii şi secretarii filialelor A.S.I.T., tov. vice-preşedinte N. Popescu Doreanu a relevat că din dezbaterile ce au avut loc au rezultat o serie de preocupări generale şi în primul rînd aceea de a se ridica autoritatea Asociaţiei, care trebuie să devină cea mai înaltă competenţă tehnică a ţării, pentru progresul tehnicii şi al economiei noastre naţionale.

Fiecare adunare generală de cerc, fiecare conferinţă de filială, cît şi Congresul A.S.I.T., trebuie să însemne competenţă şi fermitate de pe poziţiile înaintate ale tehnicii.

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **St. Lupan,** redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu,** — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuş** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu,** acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. şi laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

Corespondența gradelor termometrice Celsius (centesimale), Réaumur și Fahrenheit.



Cda. 574. Intreprinderea Poligrafică Nr. 3—București R.P.R.

LEI 5

E 1446

KAT

BUCUREȘTI
ОБМЕН - CCHRE
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - CMEHA

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

5

1956

SUMAR

Pag.

**** : 1 Mai 261
I. V. Robu : Asupra influenţei vidului în fracţionare 263
Gh. Trandafirescu şi *I. Gheorghiu :* Polietilena 268
A. Balogh : Sinteza unor indicatori complexometrici de tip eriocrom 275
I. Kertesz Mureşan : Despre locul soluţiilor macromoleculare în chimia coloidală 279
St. Anastasiu, E. Jelescu şi *A. Weisberg :* Detergenţi de tip alchilarilsulfonici pornind de la motorina de cracare termică 283
G. Kirmaier : Carboximetilceluloza 291
S. A. Banciu : Lipsa mondială a sulfului . . 294
M. Sterescu şi *R. Simionovici :* Dozarea fotometrică a metioninei 299
A. Süszer : Probleme şi perspective de aprovizionare a ţării cu materiale tanante . . 302

LABORATOR

O. Frehden şi *T. Ecsichof :* Separarea acetaldehidei din acetatul de vinil pe cale cromatografică şi elaborarea unei metode rapide pentru determinarea ei 304
T. Braun : Analiza catalitimetrică 309
DOCUMENTARE 311
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 319
CRONICA 321
NOTE 322
DIN ACTIVITATEA A.S.I.T. 323

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

***** : 1 мая 261
И. В. Робу : О влиянии вакуума на фракционирование 263
Г. Трандафиреску и *И. Георгиу :* Полиэтилен 368
А. Балог : Синтез комплексометрических индикаторов эриохромового типа 275
И. Кертеш Мурешан : О положении макромолекулярных растворов в коллоидной химии 279
С. Анастасиу. Е. Желеску и *А. Вайссберг :* Моющие типа, вещества алкиларилсульфонатов исходя от газойля термического крекинга 283
Г. Кирмайер : Карбоксиметилцеллюлоза . . 291
С. А. Банчу : Мировой дефицит серы . . . 294
М. Стереску и *Р. Симионович :* Фотометрическая дозировка метионина 299
А. Зюссер : Вопросы и перспективы снабжения страны дубильными веществами . 302

ЛАБОРАТОРИЯ

О. Фреден и *Т, Эксигоф :* Отделение уксусного алдегида из винилацетата хроматографическим способом и разработка скоростного метода его определения . . . 304
Т. Браун : Каталиметрический анализ (V) . 309
ДОКУМЕНТАЦИЯ 311
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОИЗВО СТВО 319
ХРОНИКА 321
ЗАМЕТКИ 322
ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ А.С.И.Т. 323

SOMMAIRE

Page

***** : 1 Mai 261
I. V. Robu : L'influence du vide sur le fractionnement 263
Gh. Trandafirescu et *I. Gheorghiu :* La polyéthylène 268
A. Balogh : La synthèse de quelques indicateurs complexométriques du type ériochrome 275
I. Kertez Mureşan : La position des solutions macromoléculaires dans la chimie colloidale 279
St. Anastasiu, E. Jelescu et *A. Weisberg* : Détergents du type alchilarilsulphonique provenant de la motorine craquée par le procédé thèrmique 283
G. Kirmaier : La carboxyméthylecellulose . . 291
S. A. Banciu : Le manque mondial en souffre 294
M. Sterescu et *R. Simionovici :* Dosage photométrique de la méthionine 299
A. Süszer : Problèmes et perspectives de l'approvisionnement du pays avec des matériaux tanants 302

LABORATOIRE

O. Frehden et *T. Ecsichof :* Séparation de l'acètaldehyde de l'acètate de vinyle par voie chromatographique et l'élaboration d'une méthode rapide pour sa détermination . 304
T. Braun : Analyse catalitimétrique V . . . 309
DOCUMENTATION 311
NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 319
CHRONIQUE 321
NOTES 322
DE L'ACTIVITÉ A.S.I.T. 323

INHALT

Seite

***** : 1 Mai 261
I. V. Robu : Ueber den Einfluss des Vacuums bei der Fraktionierung 263
Gh. Trandafirescu u. *I. Gheorghiu* : Polyaethylen 268
A. Balogh: Synthese einiger komplexometrischen Indikatoren der Eriochrom Type . . . 275
I. Kertesz Mureşan : Die Stellung der hochpolymeren Lösungen in der Kolloidchemie . . 279
St. Atanasiu, E. Jelescu und *A. Weisberg* : Alkylarylsulfonate-Reinigungsmittel ausgehend vom termisch gespaltenem Gasoel 283
G. Kirmaier : Carboxymethylcellulose 291
S. A. Banciu : Der Weltmangel an Schwefel 294
M. Sterescu u. *R. Simionovici* : Photometrische Bestimmung des Methionins 299
A. Süszer : Probleme und Perspektiven der Gerbstoffversorgung in der R.V.R. 302

LABORATORIUM

O. Frehden u. *T. Ecsichof* : Chromatographische Trennung des Acetaldehyds vom Vinylacetat und Feststellung einer Schnellmethode für seine Bestimmung 304
T. Braun : Katalytimetrische Analyse V . . 309
DOKUMENTIERUNG 311
OEKONOMISCHE UND INDUSTRIELLE NOTEN AUS ALLER WELT 319
CHRONIK 321
NOTEN 322
AUS DER A.S.I.T.-TAETIGKEIT 323

REVISTA DE CHIMIE

ANUL VII N-rul 5 MAI 1956

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

1 MAI

Oamenii muncii din patria noastră, alături de oamenii muncii din toate țările lumii, sărbătoresc cu însuflețire ziua de 1 Mai, zi măreață a solidarității internaționale a oamenilor muncii, ziua frăției celor ce muncesc din toată lumea. Este important de subliniat că această sărbătoare se desfășoară sub semnul creșterii forțelor luptătoare pentru pace, democrație și socialism, conduse cu clar viziune și hotărîre de elementele cele mai înaintate ale omenirii.

Privirile întregei lumi au fost ațintite în ultimul timp asupra unor evenimente de mare însemnătate pe arena internațională.

Istoricul congres al XX-lea al P.C.U.S. și directivele adoptate privind cel de al 6-lea plan cincinal ilustrează dezvoltarea rapidă a economiei U.R.S.S pe drumul comunismului. Nivelul producției industriale va fi în 1960 de peste 5 ori mai mare decît în 1940, iar recolta anuală de cereale se va ridica la 180 milioane tone. Succese însemnate repurtează marea Chină Populară în lupta pentru o viață nouă și fericită, pe drumul construcției socialismului. Pe același drum, înregistrează noi succese țările de democrație populară.

Sub conducerea partidelor comuniste și muncitorești crește lupta maselor largi de oameni ai muncii, în frunte cu clasa muncitoare, din țările capitaliste și din colonii. In lupta pentru libertăți democratice, independență națională și pace se călește și se întărește unitatea de acțiune a oamenilor muncii.

Ziua de 1 Mai este sărbătorită astăzi în condițiile unui măreț avînt al luptei popoarelor din țările coloniale și depedente pentru libertate și independență națională.

Un eveniment însemnat în lupta popoarelor pentru pace l-a constituit recenta sesiune extraordinară a Consiliului Mondial al Păcii care a avut loc la Stokholm. Documentele adoptate la această sesiune au avut un ecou larg și puternic în toate țările lumii. Aceasta a arătat încă odată cît de puternică este în zilele noastre mișcarea mondială a partizanilor păcii și forța de atracție a ideii întăririi păcii care a pătruns adînc în conștiința a sute de milioane de oameni.

Politica consecventă de pace a lagărului mondial socialist urmărește cu perseverență micșorarea încordării relațiilor internaționale, rezolvarea pe calea tratativelor a problemelor litigioase și stabilirea încrederii între state cu orînduiri sociale diferite.

Vizitele tov. N.A. Bulganin și N.S. Hrușciov în India, Birmania, Afganistan și recent în Anglia, constituie un pas important în această direcție, ele ilustrînd importanța contactelor personale, a tratativelor directe între conducătorii de state.

Sărbătorind ziua de 1 Mai, poporul nostru muncitor, vrednic constructor al vieții noi trece în revistă cu justificată mîndrie patriotică însemnatele succese dobîndite.

Sarcini importante revin muncitorilor chimiști în cadrul celui de al 2-lea plan cincinal. Incă din primul an, anul 1956, în cadrul industriei chimice a fost programat un vast proiect de construcții menit să pună mai mult în valoare imensele resurse de materii prime de care dispune țara noastră. In acest an, de pildă, fondul de investiții alocat pentru aceste construcții este dublu față de cel din anul trecut.

Au început lucrările de construcție a uzinei de sodă electrolitică care va avea o capacitate de 30 000 tone anual și care va fi înzestrată cu utilaje dintre cele mai moderne aduse din U.R.S.S. Tot în cursul acestui an va începe construcția primei fabrici de fibre sintetice (perlon) din țara noastră, a fabricii de îngrășăminte azotoase cu o capacitate de 150 000 — 200 000 tone pe an și a marelui combinat de prelucrare complexă a stufului din Delta Dunării.

Bogatele resurse petrolifere și zăcămintele mari de gaze naturale dau posibilitatea creării unei noi ramuri a industriei chimice — petrochimia — care în anii celui de al doilea plan cincinal va lua o mare dezvoltare. Construcția primei uzine petrochimice a fost recent începută.

O altă construcție nouă a industriei chimice ale cărei lucrări au început în Capitală este aceea a fabricii de oxigen care va avea două instalații a cîte 200 m^3 oxigen pe oră fiecare.

De asemenea, se continuă lucrările de construcție începute la fabrica de îngrășăminte fosfatice de la Năvodari care va avea o capacitate de 100 000

tone pe an și la fabrica de sodă cu o capacitate anuală de 150 000 tone.

Odată cu deschiderea de noi șantiere se lucrează intens la terminarea unităților a căror construcție a început în anii primului cincinal. Vor fi date în funcțiune pînă la sfîrșitul anului, fabrica de hîrtie cretată de la Ghimbav, o nouă unitate de superfosfați la Uzinele „Petru Poni", o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate de 30 000 tone anual și se vor termina lucrările de dezvoltare a uzinelor de produse sodice.

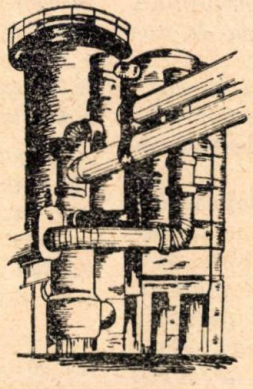
Tot în cursul anului sînt prevăzute a intra în funcțiune instalațiile de fabricarea acidului acetic și acetonei din acetilena produsă din gaz metan. La uzinele chimice din Turda este în curs de construcție o nouă instalație pentru fabricarea policlorurii de vinil, iar la Uzinele „Victoria" o nouă unitate pentru fabricarea anvelopelor a cărei producție va satisface în întregime necesitățile de anvelope pentru autocamioanele românești.

Se lărgește simțitor și capacitatea de producție a fabricelor „Colorom" — Codlea și „Spic" —București unde vor intra în funcțiune noi sectii moderne de produși intermediari și de coloranți rezistenți.

Tehnica nouă va fi introdusă din plin în construcția noilor capacități ca și în acțiunea de lărgire a capacităților de producție în întreprinderile existente. Se vor introduce procedee tehnologice avansate care vor asigura folosirea mai judicioasă a materiilor prime și a materialelor și reducerea costului producției. Aceste sarcini de cinste trebuie să stea permanent în preocuparea cadrelor tehnice din industria noastră chimică.

Lucrătorii din sectorul industriei chimice știu că toate victoriile lor sînt rodul conducerii înțelepte a partidului, sînt un aport însemnat în opera de construcție socialistă a patriei noastre, de aceea ei vor munci cu toată însuflețirea să dea viață sarcinilor conținute în Directivele Congresului al II-lea P.M.R. cu privire la cel de al 2-lea plan cincinal, planul marșului înainte spre socialism.

Trăiască 1 Mai, ziua solidarității internaționale a oamenilor muncii, ziua frăției celor ce muncesc din lumea întreagă" !



ASUPRA INFLUENȚEI VIDULUI IN FRACȚIONARE

Prof. dr. ing. I. V. ROBU

Fracționarea în vid se practică ori de cîte ori substanțele supuse fracționării sînt sensibile la temperatură ridicată. Un alt motiv pentru care unele fracționări se efectuează în vid este acceptarea generală a faptului teoretic cunoscut încă de multă vreme, că separabilitatea prin fracționare este avantajată de vid.

Cunoașterea cît mai exactă a efectului vidului asupra fracționării este de cea mai mare importanță atît pentru tehnica de laborator, cît și pentru proiectarea corectă a instalațiilor industriale de fracționare în vid.

Gurwitsch [1] este dintre primii cercetători care se sesizează că fracționarea în vid a unei motorine, fracționare efectuată de Ubelohde, duce la aceleași rezultate ca și fracționarea la presiunea atmosferică.

Tot Gurwitsch [1] menționează că Hardy și Richens observă efectul favorabil al vidului la separarea citralului de limonen, pe cînd Tichwinsky și Golodetz ajung la rezultate contradictorii în ceea ce privește fracționarea în prezența aburului (menționăm că prezența aburului în sistemul de fracționare este echivalentă cu producerea de vid). Din considerații teoretice în legătură cu volatilitatea relativă a amestecului asupra fracționării, Gurwitsch ajunge la convingerea că fracționarea în vid sau în prezența aburului *trebuie* să favorizeze separarea. Nelson [2] arată, de asemenea, efectul favorabil al vidului la fracționarea uleiurilor.

Contradicțiile din literatură, Gurwitsch le explică prin diversitatea constructivă a coloanelor de fracționare întrebuințate.

In proiectarea coloanelor de fracționare,pentru o separare dată, factorii determinanți sînt presiunea de regim și eficacitatea talerului.

De presiunea de regim depinde temperatura medie a coloanei a cărei scădere cu mărirea vidului duce în cele mai multe cazuri la creșterea volatilității relative, deci la o amelioare a separării.

Reducerea presiunii urmată de scăderea temperaturii micșorează eficacitatea talerului, ceea ce duce la o înrăutățire a separării. In consecință, efectul vidului în fracționare va rezulta din însumarea acestor tendințe contrare ce trebuie exprimate cantitativ.

Eficacitatea talerului în genere nu poate să fie o funcție a unei proprietăți fizice unice a substanțelor, totuși cercetările făcute de Drickhamer [3], în 1943 și apoi de O'Conell [4] în 1946, au arătat că pentru coloanele industriale de fracționare a hidrocarburilor, eficacitatea talerului este în funcție de viscozitate, respectiv de produsul dintre viscozitate și volatilitatea relativă a materialului supus fracționării.

Cît privește corelația dintre presiunea de regim și eficacitatea talerului, pînă în prezent nu a apărut nimic în literatură.

Problema influenței vidului asupra fracționării a preocupat și în ultimul timp numeroși cercetători, care, pe baza experiențelor de laborator, au căutat să lămurească contradicțiile constatate anterior.

Astfel L. Berg [5] ajunge în 1949 la concluzia că vidul nu are nici un efect asupra separării toluenului de octan, pe cînd în 1952, un alt cercetător, observă că separarea dodecanului de ciclohexilpentan este *cea* mai eficace la 200 mm Hg [6].

Intrebuințînd diferite amestecuri binare, alți cercetători de dată recentă, constată avantaje neînsemnate sau lipsa acestora la fracționarea în vid.

Singura lucrare care încearcă să interpreteze teoretic cercetările de laborator efectuate cu coloane cu umplutură este a lui Eshaia [6].

Intrebuințînd amestecul diclorbenzen-dietilbenzen, autorul găsește o relație empirică care exprimă înălțimea Z a coloanei cu umplutură, în funcție de presiunea p de regim, sub forma :

$$Z = \frac{Bp^{-0,47}}{0,207 - 0,015\, p^{0,5}}.$$

Pentru cazul cercetat, autorul constată că fracționarea cea mai bună se obține la 44 mm Hg.

Efectul vidului asupra fracționării este explicat prin influența schimbării de temperatură asupra coeficientului filmului de lichid, care controlează transferul de masă.

Din cele arătate mai sus, se vede că nici în ultimul timp, experimentatorii nu au ajuns la rezultate concludente în ceea ce privește efectul vidului asupra fracționării.

Din punct de vedere teoretic, relația lui Eshaia dedusă din date experimentale nu are caracter general, fiind valabilă numai pentru binarul diclorbenzen-dietilbenzen cercetat și numai pentru coloana cu umplutură.

In cele ce urmează, vom încerca să stabilim o relație între înălțimea coloanei, respectiv numărul de talere reale și presiunea de regim a *coloanei cu talere*, relație a cărei valabilitate să fie mai generală, deci aplicabilă oricărui amestec

binar din membrii aceleaşi familii de hidrocarburi.

Deducerea funcţiei $N = f(\pi)$

După cum se ştie, numărul N de talere necesare unei anumite separări este dat de relaţia:

$$M = \frac{n}{E} \tag{1}$$

în care:

n este numărul de talere teoretice;
E — eficacitatea talerului.

Pentru a obţine un anumit grad de separare de exemplu o concentraţie x_p în vîrf şi x_b în bază, relaţia Fenske permite calcularea lui n din x_p, x_b şi volatilitatea relativă medie α:

$$\alpha^{n+1} = \frac{x_p}{1 - x_p} \cdot \frac{1 - x_b}{x_b}. \tag{2}$$

Rezolvînd în n, vom avea:

$$n = \frac{\log \frac{x_p}{1 - x_p} \cdot \frac{1 - x_b}{x_b}}{\log \alpha}.$$

Pentru o fracţionare dată, numărătorul este constant şi deci:

$$n = \frac{c}{\log \alpha} - 1. \tag{3}$$

Pe de altă parte, relaţia lui Drickhamer [3] dintre eficacitatea E a talerului şi viscozitatea medie molară η a alimentării la temperatura medie a coloanei, este:

$$E = 0{,}17 - 0{,}616 \log \eta \text{ sau}$$

$$E = a_1' - b_1' \log \eta. \tag{4}$$

Inlocuind ecuaţia (3) şi (4) în (1) obţinem:

$$N = \frac{c - \log \alpha}{(a_1' - b_1' \log \eta) \log \alpha} \tag{5}$$

Pentru a stabili funcţia $N = f(\pi)$, în care π este presiunea medie de regim a coloanei, va trebui să exprimăm pe α şi η în funcţie de π.

Relaţia dintre α şi π a fost dedusă anterior [7] pentru familia de substanţe a căror linii de presiune de vapori în sistemul $\log P - 1/T$ converg în punctul cu coordonatele T_∞, P_∞ şi are forma:

$$\log \alpha = \frac{T_\infty}{2} \Delta t \left[\frac{1}{Tn_1(T_\infty - Tn_2)} + \frac{1}{Tn_2(T_\infty - Tn_1)} \right] \log \frac{P_\infty}{\pi} \tag{6}$$

Pentru un amestec binar din aceeaşi familie, relaţia de mai sus devine:

$$\log \alpha = a_1 - b_1 \log \pi, \tag{7}$$

în care a_1 şi b_1 sînt constante.

Stabilirea relaţiei dintre η şi π se face în felul următor:

După Arrhenius, viscozitatea medie molară a unui amestec binar se calculează din:

$$\log \eta = x \log \eta_1 + (1-x) \log \eta_2 \tag{8}$$

în care η_1 şi η_2 sînt viscozităţile componenţilor.

Una dintre relaţiile cunoscute dintre viscozitate şi temperatură este aceea derivată teoretic de Andrade [8] şi care poate fi scrisă sub forma:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T} \tag{9}$$

A şi B fiind constante caracteristice lichidului.

Se ştie că această relaţie a fost verificată pentru o serie de substanţe, totuşi, pentru a o putea utiliza în combinaţie cu ecuaţia (6) în care, conform relaţiei Antoine [9] $T = t + 230°$, s-a introdus şi în relaţia (9) $T = t + 230°$, obţinînd rezultate chiar mai apropiate de cele experimentale.

Scriind conform expresiei (9):

$$\log \eta_1 = A' + \frac{B'}{T} \text{ şi } \log \eta_2 = A'' + \frac{B''}{T}$$

şi înlocuind în (8), obţinem:

$$\log \eta = x \left(A' + \frac{B'}{T} \right) + (1 - x) \left(A'' + \frac{B''}{T} \right). \tag{10}$$

Pe de altă parte, aplicînd relaţia Antoine pentru presiunile de vapori ai celor doi componenţi, avem:

$$\log P_1 = A_1 + \frac{B_1}{T} \text{ şi } \log P_2 = A_2 + \frac{B_2}{T}.$$

Scăzînd o ecuaţie din cealaltă:

$$\log \frac{P_1}{P_2} = (A_1 - A_2) + \frac{B_1 - B_2}{T}$$

de aici:

$$T = \frac{B_1 - B_2}{\log \frac{P_1}{P_2} - (A_1 - A_2)}.$$

La temperatura medie T a coloanei, raportul $\frac{P_1}{P_2}$ fiind chiar volatilitatea relativă medie α, vom putea scrie:

$$T = \frac{B_1 - B_2}{\log \alpha - (A_1 - A_2)}.$$

Introducînd în această relație expresia lui log α din ecuația (7), obținem:

$$T = \frac{B_1 - B_2}{(a_1 - b_1 \log \pi) - (A_1 - A_2)}. \qquad (11)$$

Substituind expresia lui T în ecuația (10):

$$\log \eta = x\left[A' + \frac{B'[a_1 - b_1 \log - (A_1 - A_2)]}{(B_1 - B_2)}\right] +$$

$$+ (1 - x)\left[A'' + \frac{B''[a_1 - b_1 \log - (A_1 - A_2)]}{(B_1 - B_2)}\right]. \qquad (12)$$

Dezvoltînd membrii din dreapta și ținînd seama de faptul că A', A'', B', B'', A_1, A_2, B_1, B_2, a_1, b_1, și x sînt constante, expresia de mai sus ia forma:

$$\log \eta = m' + n' \log \pi. \qquad (12)$$

Introducînd în (5) expresiile lui log α din (7) și log η din (12), obținem:

$$N = \frac{c - (a_1 - b_1 \log \pi)}{(a_1 - b_1 \log \pi)\ [a'_1 - b'_1(m' + n' \log \pi)]}. \qquad (13)$$

Notînd: $a'_1 - b'_1 m' = a_2$ respectiv $b'_1 n' = b_2$ și înlocuind în (13), vom avea finalmente:

$$N = \frac{c - (a_1 - b_1 \log \pi)}{(a_1 - b_1 \log \pi)(a_2 - b_2 \log \pi)} \qquad (14)$$

O relație similară se poate obține și prin întrebuințarea relației O'Conell [4] în locul relației Drickhamer [3] de care s-a făcut uz în prezenta lucrare. Pentru cazul aplicativ de mai jos, se obține:

$$N = \frac{c \times 2{,}7}{(0{,}106 - 0{,}041 \log \pi)\, \pi^{0{,}099}}$$

a cărei derivată se anulează pentru o valoare foarte mică a lui π.

Observăm că relația (14) are un caracter general, dar cu restricțiile inerente relației stabilite de Drickhamer, relație a cărei aplicabilitate s-a verificat numai pentru hidrocarburi.

După cum se vede, ecuația (14) exprimă pentru o pereche de substanțe din aceeași familie — relația generală dintre numărul de talere reale și presiunea de regim.

Ținînd seama de faptul că volatilitatea relativă α crește cu scăderea presiunii (ecuația 7) și deci separarea prin fracționare este avantajată, pe de altă parte însă eficacitatea talerului crește cu creșterea presiunii (ecuația 4 și 10), este evident că va trebui să existe o presiune optimă de fracționare. Aceasta se va găsi anulînd derivata ecuației (14) a cărei expresie este:

$$\frac{dN}{d\pi} = \frac{\log c}{\pi} \cdot \frac{\log^2 \pi + 2 \log \pi \left(\frac{c}{b_1} \frac{a_1}{b_1}\right) + \frac{a_1^2}{b_1^2} - \frac{ca^2}{b_1 b_2} - \frac{a_1 c}{b_1^2}}{[(a_1 - b_1 \log \pi)(a_2 - b_2 \log \pi)]^2}$$

Anulînd, obținem valoarea presiunii optime:

$$\log \pi_{op} = \frac{a_1 - c}{b_1} + \sqrt{\frac{c(c - a_1)}{b_1^2} + \frac{a_2 c}{b_1 b_2}} \qquad (15)$$

Inlocuind valoarea lui π_{op} în ecuația (14), obținem numărul de talere necesare gradului de separare dat. Dacă numărul de talere reale ar fi dat, evident că la presiunea optimă vom obține cea mai bună separare.

Aplicație .Pentru a ne da seama de ordinea de mărime a lui N și variația lui π, respectiv de ordinea de mărime a lui π_{op}, vom aplica relațiile deduse mai sus la separarea cu reflux total a unui amestec echimolar de octan-nonan, și fie $x_p = 0{,}99$ și $x_b = 0{,}01$.

Din (2) și (3) obținem $c = 3{,}992$.

Calcularea constantelor a_1 și b_1 se poate face cu ajutorul relației (6), care pentru hidrocarburi parafinice normale se reduce la expresia [8]:

$$\log \alpha = \frac{1\,682}{t + 340} \Delta t\ (3{,}234 - \log \pi).$$

In această relație $t = 126°$ (p.n.f.a. octanului), iar Δt, este diferența punctelor de fierbere octan-nonan.

Inlocuind în expresia de mai sus, obținem:

$$a_1 = 0{,}294 \text{ și } b_1 = 0{,}0908.$$

Expresia (7) devine astfel:

$$\log \alpha = 0{,}294 - 0{,}0908 \log \pi.$$

Utilizînd relaţia (9) pentru viscozităţile octanului şi nonanului la două temperaturi (30°C şi 110°C) obţinem:

$$A' = -1{,}681\,;\quad B' = 358{,}7$$

$$A'' = -1{,}678\,;\quad B'' = 386{,}0.$$

Intrebuinţînd ecuaţia Antoine (la 30° şi 110°C, găsim următoarele valori a constantelor A_1, B_1, A_2, B_2:

$$A_1 = 4{,}393\,;\quad B_1 = -1560$$

$$A_2 = 4{,}537\,;\quad B_2 = -1720$$

Introducînd în ecuaţia (12) valorile acestor constante, obţinem pentru $x = 0{,}5$:

$$\log\ \eta = -0{,}6615 - 0{,}211\ \log\ \pi$$

şi deci:

$$m' = -0{,}6615 \qquad n' = -0{,}211.$$

Conform ecuaţiei (4), valorile constantelor a_1' şi b_1' sînt:

$$a_1' = 0{,}17\,;\quad b_1' = 0{,}616$$

Din $a_2 = a_1' - b'_1 m'$ şi $b_2 = b_1' n'$ găsim:

$$a_2 = 0{,}58 \qquad b_2 = -0{,}13.$$

Pentru a vedea efectul specific al variaţiei presiunii, vom reprezenta separat pentru cazul octan-nonan, variaţia numărului de talere teoretice şi a eficacităţii talerului cu presiunea.

Din ecuaţia (3) şi (7) obţinem:

$$n = \frac{c - (a_1 - b_1 \log\pi)}{(a_1 - b_1 \log\pi)}.$$

Introducînd valorile constantelor c, a_1, b_1, vom avea:

$$n = \frac{40{,}65 + \log\pi}{3{,}24 - \log\pi}.$$

Din ecuaţia (4) şi (12) obţinem:

$$E = a_1' - b_1' (m' + n' \log\pi) = a_2 - b_2 \log\pi.$$

Inlocuind valorile constantelor, expresia devine:

$$E = 0{,}58 + 0{,}13 \log\pi.$$

In tabela 1 sînt redate valorile lui n, E şi N pentru valori a lui π între 0,001 ata şi 4 ata.

Tabela 1

π ata	n teor.	E	$N = \frac{n}{E}$
0,001	6,0	0,19	31,8
0,01	7,4	0,32	23,0
0,1	9,4	0,45	20,8
0,155	9,8	0,475	20,6
0,2	10,1	0,48	21,1
0,5	11,3	0,53	21,3
1,0	12,5	0,58	21,6
2,0	14,0	0,62	22,6
4,0	15,7	0,66	23,8

Inlocuind valoarea constantelor în ecuaţia (15) obţinem:

$$\pi_{op} = 0{,}155 \text{ ata.}$$

Variaţia lui n şi N este redată şi grafic în fig. 1. După cum se vede în acest grafic, variaţia acestor parametri este considerabilă la presiuni mici ($< 0{,}2$ ata), pe cînd la presiuni mai mari,

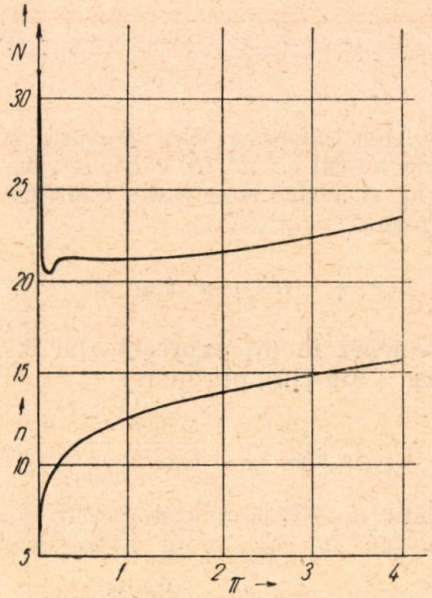


Fig. 1. Variaţia lui n şi N cu (ata).

variaţia lor este moderată şi apoi foarte mică.

Pentru $\pi_{op} = 0{,}155$ ata valoarea lui N este minimă şi anume: 20,6 pe cînd sub şi peste această presiune N este din ce în ce mai mare.

In ceea ce priveşte datele din literatură privitor la efectul presiunii scăzute asupra fracţionării, prezenta lucrare permite să se considere următoarele drept cauză a neconcordanţelor menţionate [1], [6].

a) Avînd în vedere forma curbei N, este posibil ca fracționările la care nu s-au constatat efecte favorabile cu presiuni scăzute să se fi efectuat la presiuni sub π_{op}. Astfel, pentru cazul $C_8 - C_9$, fracționarea condusă la presiuni cuprinse între 0,05 — 0,1 ata (38 — 76 mm Hg) ar fi necesitat între 21-22 talere reale. Diferența de numai un taler real este prea mică pentru ca separarea să fi fost apreciabil influențată și deci constatată.

b) Faptul că numeroși autori au întrebuințat amestecuri din familii diferite (parafine-aromate, aldehide-hidrocarburi, aromate-aromate clorurate etc), amestecuri ale căror componenți au panta liniei de presiuni de vapori (în sistemul $\log P - \frac{1}{T}$) și a viscozității (în sistemul $\log \eta - \frac{1}{T}$) foarte diferite, a putut duce la curbe $N = f(\pi)$ plate, fără minim pronunțat, ori la curbe mai mult sau mai puțin abrupte. La acestea din urmă s-ar fi putut constata o ameliorare sau o înrăutățire a fracționării cu scăderea presiunii, după cum regiunea de presiune cercetată era în dreapta sau în stînga minimului curbei N (aceasta sub rezerva aplicabilității relației Drickhamer și la alte substanțe).

c) Dacă curbele presiunilor de vapori a componenților binarului se întretaie la presiuni subatmosferice (de exemplu benzen-etanol-CCl_4-metanol, etc) sau dacă amestecurile sînt neideale, volatilitatea relativă poate să varieze cu scăderea presiunii într-un sens sau altul, de la caz la caz; drept urmare și efectul presiunii asupra fracționării va varia de la caz la caz.

Dacă ținem seama și de faptul că viscozitatea substanțelor din clase diferite prezintă variații mai mici sau mai mari cu temperatura și că efectul total al scăderii presiunii este o rezultantă a variației lui α și η, contradicțiile prezentate în literatură pot fi ușor explicate.

Bibliografie

[1] *Gurwitsch T.*: Wirtschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung Stuttgart, 1921.
[2] *Nelson J.*: Questions on Technology. Gas and Oil J. 1949.
[3] *Drickhamer J.*: Trans. Ind. Chem. Eng., 1943.
[4] *O'Conell*: Ind. and Eng. Chem., 1946.
[5] *Berg L.*: Chem. Eng. Progress, 1949.
[6] *Eshaia E.*: Chem. Eng. Progress, 1955.
[7] *Robu I. V.*: Studii — publicații I. P. G. 1955 (I).
[8] *Andrade*: Science of Petroleum vol II, Oxford, 1936.
[9] *Nenițescu C. D.*: Manualul Inginerului Chimist, vol. II. 1952.

★

О ВЛИЯНИИ ВАКУУМА НА ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ

Резюме

1. На основе колебаний эффективности тарелки в зависимости от вязкости (соотношение Дриххаммера) выведено соотношение между высотой колонны, соответственно числом тарелок и рабочим давлением для данного разделения.

Выведенное соотношение допускает определение оптамального рабочего давления колонн для фракционирования в вакууме.

2. Интерпретация данного соотношения делает возможным объяснение противоречий опубликованных в печати в связи с действием вакуума на фракционирование.

★

UEBER DEN EINFLUSS DES VACUUMS BEI DER FRAKTIONIERUNG

1) Auf Grund der Wirksamkeitsschwankungen mit der Viskosität (Drickhammer Verhältnis) hat sich das Verhältnis der Kolonnenhöhe b. z. w. Plattenanzahl und der Betriebsdruck für eine gewisse Fraktionierung ergeben.

Die aufgestellte Gleichung gestattet die Festlegung des Bestbetriebsdruckes der Fraktionierungskolonne im Vacuum.

2) Die Auslegung der aufgestellten Gleichung ermöglicht eine Erklärung der Literaturwidersprüche über die Vacuumwirkung auf die Fraktionierung.

POLIETILENA

Ing. GH. TRANDAFIRESCU şi *ing. C. GHEORGHIU*

Polietilena a fost descoperită, ca material plastic propriu zis, aproximativ acum 20 ani. Ea apare pe piaţă, sub forma de astăzi, mai întîi în Anglia în anul 1941 şi apoi în celelalte ţări. Totuşi, acest material şi-a cucerit repede un loc important între materialele plastice, tinzînd la o extindere a aplicării sale, datorită proceselor noi, comode, de preparare, proprietăţilor sale şi preţului scăzut al materiei prime — etilena —, de la care se porneşte.

Primele încercări de polimerizare a etilenei au arătat că acest material se polimerizează greu.

S-a urmărit iniţial, prin polimerizarea etilenei, să se fabrice uleiuri de uns de bună calitate, parafină, ceruri, etc.

S-au brevetat diferite procedee de polimerizarea etilenei, ajungîndu-se la produşi cu greutăţi moleculare de 2 000—3 000 şi chiar 5 000, iar produsele obţinute au fost folosite de diferite industrii.

Prin perfecţionarea metodelor de polimerizare, s-a ajuns la polietilenă sub formă de masă plastică, cu greutăţi moleculare de 10 000—20 000 şi chiar 50 000.

S-au brevetat şi aplicat industrial diferite metode de polimerizare, care utilizează temperaturi de 150° . . . 200°C şi presiuni de 500—2 000 at.

In ultimii ani au apărut brevete interesante pentru fabricarea polietilenei la temperaturi de 70° . . . 110°C şi la presiuni din ce în ce mai scăzute, ajungîndu-se să se lucreze chiar la presiunea ordinară, ca de exemplu în procedeul K. Ziegler, care a şi fost aplicat industrial.

Vom arăta aici procedeele mai importante, folosite pentru polimerizarea etilenei.

Metode de polimerizare. In general, în toate procedeele utilizate astăzi, materia primă — etilena —, de la care se porneşte, se poate obţine în următoarele moduri:

— Prin deshidratarea alcoolului etilic:

$$C_2H_5OH - H_2O \rightarrow C_2H_4$$

în prezenţa Al_2O_3 drept catalizator. Metoda este comodă şi se obţine etilenă suficient de pură.

— Prin hidrogenarea selectivă a acetilenei.

— Prin separarea etilenei din gazele de cracare din industria petroliferă sau cocserii, prin absorbţie selectivă şi distilare fracţionată sub presiune, la temperaturi joase.

Ultimele două procedee, deşi sînt mai economice, au totuşi dezavantajul că etilena obţinută nu este suficient de pură şi necesită o purificare ulterioară.

Ultimul procedeu este îndeosebi interesant pentru ţările care posedă industrii petrolifere sau cocserii, sursa de materii prime devenind astfel aproape nelimitată.

Etilena obţinută printr-unul din aceste trei procedee poate fi utilizată la polimerizare, după o purificare avansată şi riguros controlată.

Primul procedeu folosit industrial pe scară mare, în deosebi în Anglia, este procedeul de polimerizare a etilenei prin înaltă presiune.

Avîndu-se în vedere stabilitatea dublei legături şi lipsa de polaritate a moleculei de etilenă, s-a pornit de la început de la premiza, că aceasta nu poate fi ruptă decît prin mijloace violente. De aceea în acest procedeu, s-au preconizat şi s-au folosit temperaturi de 150. . . 200°C şi presiuni de 1000 — 2000 at.

Iniţierea reacţiei de polimerizare a etilenei, comprimată la presiune înaltă, se face prin urme de oxigen, în mod precis dozate, care nu trebuie să depăşească o anumită limită (aprox. 0,20%).

Polimerizarea în acest procedeu se face în bloc. Se foloseşte un sistem de ţevi, rezistente la presiune, în care temperatura necesară se menţine printr-o manta de apă, care preia căldura mare de polimerizare de 1000 cal/g (fig. 1).

Etilena este comprimată, în aceste ţevi, în trepte pînă la 1500 at. Gazul se destinde în mod continuu la presiunea atmosferică printr-un ventil de înaltă presiune şi produsul de reacţie este adunat într-un separator, din care este lăsat să curgă, din timp în timp, sub formă de lichid vîscos. Etilena nereacţionată conţine cantităţi mici de produşi de oxidare, în special formaldehidă şi care se îndepărtează, prin spălare, într-un turn cu NaOH 10%. Etilena purificată reintră în circuit.

Conversia etilenei într-un circuit este de aproximativ 20%.

Asupra mersului acestei reacţii s-au stabilit unele lucruri şi anume:

— Reacţia decurge cu viteză mare în prezenţa unei cantităţi mai mari de iniţiator — oxigenul —, dar produşii rezultaţi au greutăţi moleculare mici şi invers — reacţia decurge mai încet în prezenţa unei cantităţi mai mici de oxigen, însă produşii rezultaţi au greutăţi moleculare mari.

— Transformarea etilenei este strîns legată de utilizarea iniţiatorului — oxigenul — şi la terminarea acestuia, reacţia încetează.

Prin procedeul de polimerizare sub presiune înaltă, rezultă produși cu greutăți moleculare de 10 000—20 000 și chiar 50 000. Se pot obține produși cu greutăți moleculare și mai mari, dar reacția decurge cu o viteză așa de redusă, încît facem ca procesul să fie dezavantajos din punct de vedere economic.

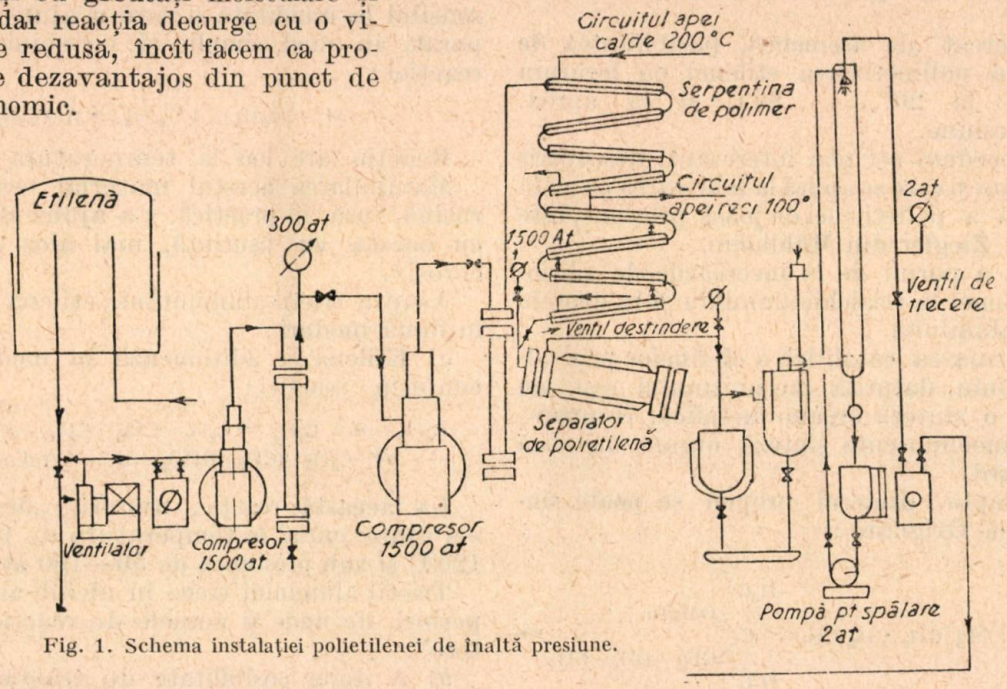


Fig. 1. Schema instalației polietilenei de înaltă presiune.

S-a pus întrebarea: cum se explică, că în acest procedeu este nevoie de o presiune așa de mare?

Așa cum am arătat, s-a pornit de la ideea că etilena trebuie activată prin presiune, respectiv temperatură, cît mai ridicată pentru a putea fi polimerizată (reacție cu micșorare de volum).

In procedeul de înaltă presiune polimerizarea este cunoscută ca o reacție a lanțurilor de radicali după schema:

$$R- + CH_2=CH_2 \rightarrow R-CH_2-CH_2- \xrightarrow{C_2H_4}$$
$$\rightarrow R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2- \xrightarrow{C_2H_4}$$
$$\rightarrow R-(CH_2-CH_2)_n-$$

Greutatea moleculară medie rezultă din concurența dintre avansarea „reacției de creștere" și așa numita „reacție de rupere".

Reducînd problema la un singur radical, limitarea creșterei lanțului, ar consta din nimicirea reciprocă a doi radicali a lanțului în creștere, fie printr-o asociere simetrică a doi radicali, fie prin disproporționarea acestora:

$$R-(CH_2-CH_2)_n- \; + \; -(CH_2-CH_2)_n-R \rightarrow$$
$$R-(CH_2-CH_2)_n-(CH_2-CH_2)_n-R \leftarrow$$
asociere simetrică
$$R-(CH_2-CH_2)_{n-1}-CH=CH_2 + H-(CH_2-CH_2)_n-R \leftarrow$$
disproporționare

Numai la o concentrație mare a etilenei se poate ajunge la un număr suficient de creșteri, înainte ca molecula să-și piardă activitatea, prin nimicirea reciprocă a celor doi centri activi.

La inițierea obișnuită a polimerizării prin urme de oxigen, este posibil să se formeze mai întîi, din etilenă și oxigen un peroxid oarecare, necunoscut, care apoi prin descompunere, pune în libertate radicali de inițiere a reacțiilor de adiție.

Această reacție primară între etilenă și oxigen are loc destul de repede la temperatura de peste 150°C.

Cum temperatura reacției se urcă pînă la 200°C, concentrația mare a etilenei, necesară avansării reacției de creștere, nu se poate obține decît printr-o presiune cît mai mare. De aceea sînt necesare presiuni ce merg pînă la 2000 at și chiar mai mult.

In esență, procedeul fabricării polietilenei prin înaltă presiune este determinat de doi factori:

— De faptul că centrele capabile de reacție pot să se nimicească reciproc, — și pentru aceasta este nevoie de o concentrație mare de etilenă.

— De inițierea cu oxigen, care este posibilă numai la temperaturi aproximativ mari. De aceea concentrația este cu atît mai mare, cu cît presiunea este mai înaltă.

Instalația, în procedeul de înaltă presiune, este foarte pretențioasă; compresoarele și conductele trebuie să fie rezistente la presiuni mari, ungerea compresoarelor trebuie să se facă cu uleiuri speciale etc.

Etilena de polimerizat nu trebuie să prezinte impurități ca C_2H_2, CO sau compuși cu sulf.

Din cauza dificultăților de fabricare a polietilenei la presiune înaltă, s-au făcut diferite încercări pentru a se stabili procedee de lucru la presiuni cît mai joase.

Asupra acestei probleme s-au brevetat numeroase procedee. Astfel după un patent al Societății Du Pont, etilena se polimerizează la temperatura de aprox. 0°C și presiunea sub 100 at.

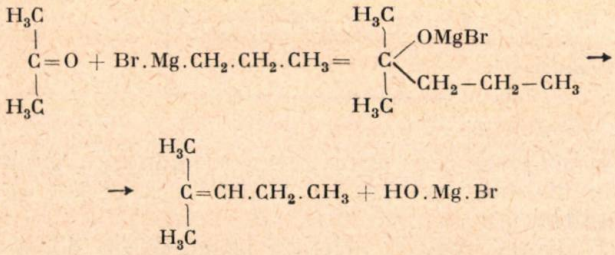
S-a încercat ,de asemenea, posibilitatea de a se iniția polimerizarea etilenei cu legătura labilă-azo- la 20° . . . 80°C și la aprox. 100 at presiune.

Dar procedeul cel mai interesant, descoperit în ultimii ani și care se aplică la fabricarea pe scară industrială a polietilenei de joasă presiune, este a prof. K. Ziegler din Mühlheim.

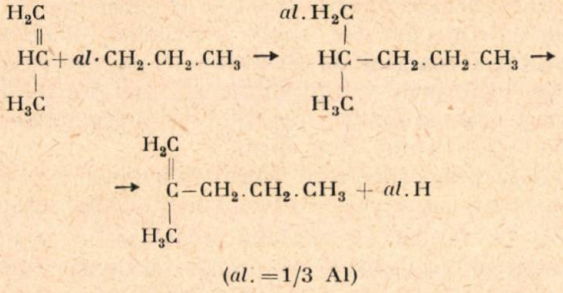
Aceasta a pornit de la încercările de adiționare a etilenei la trialchil-aluminiu și în deosebi la trietil-aluminiu.

Transformarea catalitică a olefinelor prin alchili-aluminiu datorită mecanismului său, nu este decît o sinteză organo-metalică, comparabilă cu binecunoscuta sinteză organo-metalică lui Grignard.

Ca exemplu, dimerul propen se poate sintetiza după Grignard :



Dimpotrivă dimerizarea :



(*al.* = 1/3 Al)

Reacțiile de bază sînt analoage : se adiționează metalalchil la o legătură dublă.

In timp ce la prima reacție Grignard, metalul pierde legătura organică și regenerarea reactivului organo-metalic este imposibilă, și pentru realizarea reacției se folosesc cantități stoechiometrice, în reacția doua, aluminiul regenerează continuu noi alchilați de aluminiu prin *al. H.*

De aceea, s-a trecut de la cunoscuta sinteză organo-metalică la o variantă nouă, pur catalitică, și transpunerea acesteia în mare, s-a putut face fără nici o greutate, pentru că în timpul procesului de sinteză a olefinelor superioare, este nevoie numai de mici cantități de catalizator organo-metalic.

S-a pornit deci la transformarea olefinelor cu trialchil-aluminiu și în deosebi cu trietil-aluminiu.

Acesta este un lichid incolor, ușor inflamabil, sensibil la umiditate și care a ajuns să fie preparat, în mod simplu și economic, conform reacției :

$$Al + 3C_2H_4 + 1\,{}^1/_2\,H_2 \rightarrow Al(C_2H_5)_3$$

Reacția are loc la temperatura de 120°C. Manipularea acestui material cere oarecare rutină, însă, în practică, s-a ajuns să se lucreze cu acesta cu ușurință, mai ales că nu este corosiv.

Asupra trietil-aluminiului, etilena acționează în două moduri :

a) Etilena se adiționează în mod progresiv conform reacției :

$$C_2H_5-al + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5-CH_2-CH_2-al \xrightarrow{C_2H_4} \rightarrow C_2H_5-(CH_2-CH_2)_2-al\ldots \quad (al = 1/3Al)$$

La această reacție, numită „de creștere", s-a ajuns inițial la temperatura de 100° . . . 120°C și sub presiunea de 50—100 at.

Trietil-aluminiul trece în alchili-aluminiu superiori, de unde și numele de reacție „de creștere".

b) A doua posibilitate de reacție între etilenă și trietil-aluminiu, este conform reacției :

$$\xrightarrow{C_2H_4} H-(C_2H_4)_{n-1}-CH_2-CH_2-al$$
$$\rightarrow H-(C_2H_4)_{n-1}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-al$$
$$\rightarrow H-(C_2H_4)_{n-1}-CH=CH_2 + CH_3-CH_2-al$$

Astfel lanțul poate să crească (săgeata de sus), sau poate fi înlocuit prin etilenă (săgeata de jos) din legătura cu *al.*

Mijlocul al doilea de reacție se numește „reacție de înlocuire". In felul acesta molecula în creștere este desactivată prin etilenă și se refface trietil-aluminiul.

La 100° . . . 120°C au loc numai reacții de creștere, la temperaturi mai mari intervin însă și reacții de înlocuire, astfel că pe măsura creșterii temperaturii, reacția între trietil-aluminiu se schimbă din ce în ce mai mult spre o legătură olefinică și duce la formarea catalitică de olefine.

La temperaturi înalte, α — olefinele formate sînt capabile să reacționeze cu alchil-aluminiul.

In felul acesta se obține un amestec de feluriți polimeri ai etilenei, cu o structură extrem de variată. Aceasta este caracteristica reacțiilor neregulate, ce se obțineau înainte de a se ajunge la dirijarea reacțiilor de polimerizare a etilenei.

La această dirijare s-a ajuns întîmplător, printr-o încercare de polimerizare a etilenei de către un colaborator al prof. K. Ziegler, dr. Holzkampf. Acesta a încercat reacția de mai sus într-un vas, în care se făcuse anterior o hidrogenare și a observat că în locul unui

amestec de hidrocarburi superioare, de diferite greutăți moleculare, se obținea în mod cantitativ butilena. Acest lucru s-a întîmplat pe la sfîrșitul anului 1952.

Au urmat imediat o serie de cercetări, pentru a se stabili cauzele acestei reacții.

S-a stabilit că, în autoclava în care se lucrase, rămîseseră ceva urme de nichel în crăpăturile neobservabile ale acesteia. Autoclava s-a spălat cu HNO_3 și apoi cu o soluție de fosfat.

Acesta din urmă a format un fosfat de nichel insolubil, care a fost redus apoi de trietil-aluminiul, la o formă de nichel coloidal.

Urmele de metal — nichelul — s-au dovedit a avea un efect extraordinar de catalizare a celei de a doua reacții a etilenei asupra alchil-aluminiului, reacția de înlocuire. In cazul încercării lui Holzkampf, în loc de a se obține alchili-aluminiu superiori, reacția a dus cantitativ la butilenă.

Acesta a fost punctul de plecare a unor serii de cercetări, care au dus la stăpînirea deplină a polimerizării dirijate a etilenei spre butilenă sau α — olefine superioare.

Forma activă a nichelului se obține prin adăugarea unei sări de nichel la trietil-aluminiu.

In cazul reacției dintre $NiCl_2$ și $Al(C_2H_5)_3$ se poate scrie:

$$NiCl_2 + 2Al(C_2H_5)_3 \rightarrow Ni + 2AlCl(C_2H_5)_2 + C_2H_4 + C_2H_6$$

Lămurirea „efectului nichel" asupra procesului de polimerizare a etilenei, a dus la constatarea că, în afară de nichel, reacția de înlocuire poate fi catalizată și de cobalt și platin.

Mai tîrziu, s-a constatat că, în anumite condiții, cu o altă serie de metale, în deosebi cu fier, se pot obține catalizatori pentru activarea polimerizării. Cei mai activi catalizatori sînt preparați pe bază de titan, și anume un amestec de nichel și $TiCl_4$.

Acești catalizatori sînt obținuți într-o formă specială și li s-a dat numele de cocatalizatori. Aceștia nu sînt pur și simplu metale reduse în starea coloidală, din acțiunea sărurilor de diferite metale grele asupra trietil-aluminiului. Metalele în starea aceasta, pot cataliza reacția de înlocuire, ca de exemplu etilena în butilenă, sau să fie complet inactive.

Cercetările întreprinse de un alt colaborator al prof. K. Ziegler, dr. Martin, au dus la constatarea, că anumite tipuri de catalizatori foarte activi, în special conținînd titan, fac ca polimerizarea să aibă loc la presiuni neobișnuit de joase. Cînd la început s-a ajuns la o presiune de lucru de 10—20 at, s-a considerat acest rezultat ca foarte bun. Curînd însă s-a ajuns la polimerizarea etilenei la presiunea normală.

Pentru polimerizarea etilenei s-a ajuns la concluzia că problema nu este ca sub anumite condiții de temperatură și presiune să se facă polimerizarea, ci să se obțină catalizatori activi, ușor de preparat, cu ajutorul cărora să se polimerizeze etilena la greutăți moleculare dorite și să se stăpînească perfect limitele acestor greutăți moleculare.

Acest lucru a fost rezolvat prin procedeul K. Ziegler din Mühlheim.

In datele publicate de prof. K. Ziegler, se citează o încercare de polimerizare a etilenei la presiune normală, făcută într-un vas de sticlă de 5 l în care se agită 2 l de soluție cu catalizatorul adecvat, într-un mediu, de preferință alifatic (ulei Diesel-Fischer-Tropsch) și se introduce etilenă la presiune normală și la temperatura camerii. Temperatura se ridică imediat și se observă fulgi de polietilenă formată. Viteza de absorbție este de 200 l etilenă pe oră și litru de soluție, în cazul nostru 400 l pe oră. Toată etilena este absorbită.

Suspensia de polietilenă în formă de terci, este colorată în gri-brun și devine albă în contact cu aerul. Prin spălare cu alcool, se extrag toți compușii anorganici, sub formă de alcoolați sau esteri ușor solubili.

Noua polietilenă de presiune normală se prezintă sub formă de pulbere, ușor de prelucrat, spre deosebire de polietilena de înaltă presiune, care rezultă din fabricație sub formă de bloc.

S-au obținut pe această cale polietilene de 20 000—3 000 000 greutate moleculară.

Prepararea catalizatorilor ca alchil-aluminiu sau compuși complexi și polimerizarea, sînt descrise în mai multe patente .In acelaș timp se prepară polietilena la presiune joasă de către Soc. Phillips Petroleum Co. Nu se cunosc amănunte asupra procedeului de fabricare a polietilenei prin acest procedeu.

După unele indicii reiese însă, că aici se întrebuințează drept catalizator oxidul de crom pe suport de aluminiu.

Temperatura de polimerizare este 135 . . . 190°C, iar presiunea de lucru 7—20 at.

Un procedeu cu totul nou de preparare a polimerilor, aplicabil în special la polimerizarea etilenei, este acela prin supunerea monomerilor acțiunii radiațiilor radio-active și anume radiațiilor γ sau β.

Procedeul este încă în faza experimentală.

Proprietăți

Greutate moleculară. O primă caracteristică a polietilenelor de diferite proveniențe, care indică gradul de polimerizare, este greutatea moleculară.

Polietilena de înaltă presiune se obține în serii de greutăți moleculare de 10 000—20 000 sau 50 000, în timp ce polietilena de joasă presiune se poate obține, după dorință, de orice greutate moleculară.

Practic însă, trebuie să se stabilească un compromis între calitate și posibilitățile de prelucrare, astfel că numai produsele cu greutăți

moleculare cuprinse între 60 000 și 120 000 au importanță practică.

Determinarea greutății moleculare, a polietilenei de joasă presiune este îngreuiată din cauza micii sale solubilități.

Pentru exprimarea greutății moleculare se folosește o valoare dedusă din viscozitatea soluției, așa numita „viscozitate redusă" (η_{red}). Aceasta se măsoară într-o soluție 0,5 % în tetrahidronaftalină, la 120°C pentru polietilenă de joasă presiune și la 75°C pentru polietilenă de înaltă presiune, și se calculează din relația :

$$\eta_{red.} = \frac{1}{C} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

în care :

η este viscozitatea soluției ;
η_0 — viscozitatea solventului ;
C — concentrația soluției în %.

Viscozitatea redusă a polietilenei de joasă presiune are o valoare mult mai mare decît a polietilenei de presiune înaltă. Cauza este deosebirea de structură a moleculei.

In timp ce polietilena de joasă presiune este o macromoleculă cu structură exclusiv lineară, polietilena de înaltă presiune are o structură cu un grad de ramificare mare.

Aceasta reiese dintr-un conținut de grupe $—CH_3$, ușor măsurabil în spectrul infraroșu, pentru polietilena de înaltă presiune în timp ce la polietilena de joasă presiune conținutul în grupe $—CH_3$ este așa de mic, încît cu greu poate fi determinat în acest spectru.

Această deosebire de structură explică mai departe o altă serie de proprietăți distincte a celor două feluri de polietilene obținute.

Cristalizarea. Marea simetrie a moleculei de polietilenă de joasă presiune favorizează formarea de domenii cristaline, de care, la rîndul său, depinde rezistența materialului.

Din cauza catenelor laterale, polietilena fabricată la presiuni înalte, are mai puține porțiuni cristaline și ca urmare, materialul este mai moale și mai flexibil de cît cel fabricat prin joasă presiune.

Măsurătorile röntgenografice au arătat că polietilena la presiune înaltă conține la temperatura ordinară 40—60% porțiuni cristaline, cu cristale de 180 . . . 190Å, în timp ce polietilena la presiune joasă, are un conținut de 65—85% porțiuni cristaline, cu o mărime a cristalelor de 200 . . . 350 Å.

Prin scăderea temperaturii, scade și proprietatea de a fi cristalină a polietilenei respective.

Asupra stării cristaline influențează și gradul de polimerizare, astfel că la un material cu greutate moleculară mai mare, aceasta este mai mică.

Densitatea materialului este, de asemenea, în legătură cu gradul de cristalizare și este cuprinsă între 0,92—0,98.

* * *

O altă valoare, care indică gradul de polimerizare, este viscozitatea materialului topit, cu toate că determinarea acestuia întîmpină unele greutăți. Așa numitul indice de topire (valoare Grader), se măsoară cu un aparat după ASTM 1238—52T și reprezintă cantitatea de polietilenă care trece în 10 min printr-un orificiu de 2,08 mm ∅, sub o presiune de 3 kg/cm² la 190°C.

Această valoare este cuprinsă pentru polietilena de înaltă presiune între 0,2—20. Aceasta crește cu scăderea greutății moleculare.

La polietilena de joasă presiune sînt interesante, în mod practic, produsele cu viscozitate la topire (la 190°C) cuprinse între 0,1—1.

Proprietăți mecanice. In general, la polimerii înalți cristalizabili, cristalele sînt cauza rezistenței mecanice, în timp ce porțiunile intermediare amorfe dau materialului proprietatea de a se întinde și a se rupe ușor.

Tot astfel se întîmplă și cu polietilenele, la care porțiunea cristalină are o influență importantă asupra proprietăților mecanice, ca limitele de întindere, rezistența la rupere, densitatea și modulul de elasticitate.

In tabela 1 se dau unele valori pentru polietilena la presiune înaltă, în funcție de greutatea moleculară.

Proprietățile polietilenei de înaltă presiune funcție de greutatea moleculară

Tabela 1

Greutatea moleculară medie	44 000	37 000	32 000	28 000	24 000
Indice de topire g/10 min la 190°C .	0,2	0,7	2	7,20	20
Rezistența la întindere kg/cm² . . .	175	160	155	130	110
Alungire la rupere %	600	600	550	500	450
Temperatura la rupere la rece . . .	−100	−80	−70	−40	−30

In tabela 2 sînt arătate, comparativ, unele valori caracteristice pentru polietilenele fabricate prin cele 2 procedee.

Comparația de mai sus arată rezistența, rigiditatea și tăria mai mare, ca și rezistența la cald a polietilenei de presiune joasă.

Proprietăți electrice. Lucrîndu-se cu o hidrocarbură pură și cu un polimer nepolar, toate polietilenele au proprietăți electrice excepționale. Totuși polietilenele din comerț au unele pierderi dielectrice, deoarece la prelucrare, la temperaturi mai mari, sub influența oxigenului, se formează grupe de dipol ; prin adaos de antioxidanți se micșorează mult acest efect. De

Proprietăţile polietilenelor de înaltă şi joasă presiune

Tabela 2

Proprietăţi	Polietilenă de înaltă pres.	Polietilenă de joasă pres.
Greutate specifică . .	0,92	0,93—0,95
Punct de înmuiere, °C	110...120°C	121°C
Indice de topire . .	0,2—20	0,1—4
Rezistenţa la temp. joase, °C	—30°...—100°C	sub —40°
Rezistenţa la întindere kg/cm²	110—175	200—390
Modulul de elasticitate, kg/cm²	cca 1000—1500	cca 3500—7000

asemenea, în polietilena expusă direct acţiunii luminii, se formează grupe de dipoli. Cînd însă acţiunea luminii solare se prelungeşte (peste 6 luni) se formează atîtea grupe de dipoli, încît pe lîngă că factorii de pierderi dielectrici cresc, dar structura polietilenei însuşi se transformă, încît devine casantă la temperatura camerii.

Cele mai importante date electrice sînt :

— rezistenţa specifică $10^{12}\Omega$ cm

— constanta dielectrică 50 Hz—10_6Hz 2,3

— factori de pierdere dielectrică

tg δ 50 Hz — 10^6Hz 3—5.10^{-4}

Proprietăţi termice. In general, punctul de înmuiere la polietilena de joasă presiune este

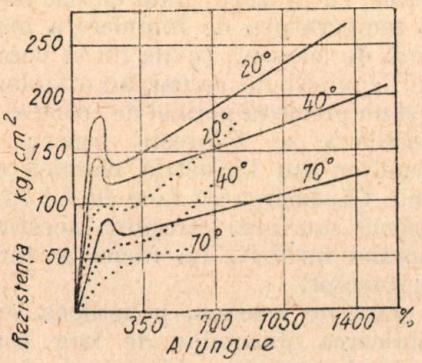


Fig. 2. Diagrama tensiune-alungire la diferite temperaturi.
.... polietilenă de înaltă presiune;
—— polietilenă de joasă presiune.

de 125°C, în timp ce la cea de înaltă presiune este de 110 . . . 115°C.

Fig. 2 arată diagrama tensiune — alungire a polietilenei de presiune joasă şi înaltă, la diverse temperaturi.

Descreşterea elasticităţii polietilenelor în funcţie de temperatură este arătată în fig. 3, în care este trasată curba modulului de torsiune C.

Contracţia de volum de la 150°C la 30°C este pentru polietilena de înaltă presiune de 14%, iar pentru cea de joasă presiune de 15,5 —16%.

La menţinerea polietilenei de joasă presiune la o temperatură de la 60° în sus pînă la punctul de topire al cristalitelor, are loc o cristalizare ulterioară, care duce la creşterea densităţii şi a proprietăţilor mecanice a acesteia. In fig. 4 se arată dependenţa cristalizării ulterioare de starea iniţială şi de temperatura la care materialul a fost ţinut.

Cu cît densitatea iniţială a fost mai mică

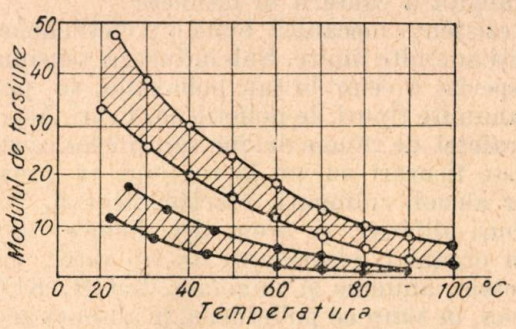


Fig. 3. Modulul de torsiune în funcţie de temperatură:
○—polietilenă de joasă presiune;
●—polietilenă de înaltă presiune.

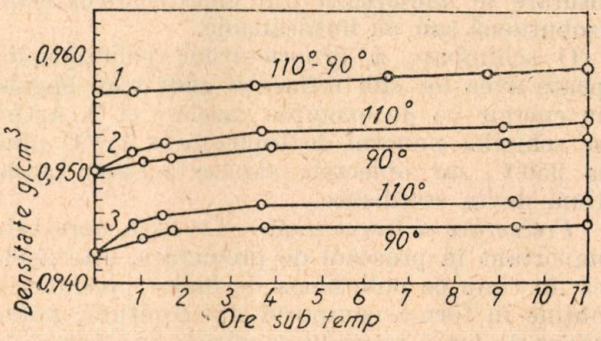


Fig. 4. Cristalizarea ulterioară la polietilenă de joasă presiune la 90° şi 110°C.
1—Răcirea uşoară a materialului: *2*—răcirea materialului cu aer; *3*—răcirea bruscă a materialului.

şi temperatura mai mare, cu atît este mai mare cristalizarea ulterioară.

Comportarea faţă de agenţi chimici. Din cauza structurii asemănătoare cu hidrocarburile parafinice, toate polietilenele sînt inerte din punct de vedere chimic. Această proprietate se observă la influenţa acizilor (şi HF), alcalilor şi alţi agenţi chimici; sînt însă atacate de către acizi oxidanţi concentraţi şi halogeni. Rezistenţa polietilenei de joasă presiune la medii organice este superioară celei de înaltă presiune. Gonflarea în solvenţi a polietilenei de joasă presiune este 1/3 faţă de aceea a polietilenei de înaltă presiune.

La temperaturi mai mari (pînă la 100°), polietilena de joasă presiune se gonfleză, dar nu se dizolvă.

Faţă de presiunea gazelor, polietilena de joasă presiune este mult mai rezistentă (factor aproximativ 1/3 faţă de polietilena de înaltă presiune).

In general, polietilenele au o bună rezistenţă faţă de oxigen. Aceasta se observă la o menţinere scurtă la temperaturi înalte. O acţiune mai îndelungată a oxigenului, chiar la temperaturi relativ joase (80°C), nu este de recomandat pentru nici unul din cele două feluri de polietilenă.

Alterarea polietilenelor la lumină şi căldură se poate inhiba prin stabilizatori. Astfel prin adaos de negru de fum se măreşte rezistenţa materialului la acţiunea luminii şi la acţiunea prelungită a căldurii în întuneric.

Rezistenţa mecanică bună a polietilenelor are totuşi anumite limite. Sub influenţa tensiunilor, în special a celor bi-sau poliaxiale, se produc în anumite tipuri de polietilenă, fisuri. Aspectul suprafeţei de rupere devine sfărîmicios ca sticla. Aceste fisurări au loc la tensiuni în prezenţa unor alcooli sulfonaţi, eterpoliglicocoli, hidrocarburi alifatice şi aromatice lichide, alcooli, acizi organici, plastifianţi de tip ester, uleiuri vegetale, animale şi minerale, NaOH, KOH şi silicon, în timp ce polietilena, în absenţa acestor materiale, poate rezista cu mult mai bine.

Cu creşterea greutăţii moleculare, tendinţa de fisurare se micşorează. De asemenea, tendinţa de fisurare se micşorează prin amestecare cu poliizobutilenă sau cu butilcauciuc.

O schimbare a proprietăţilor polietilenelor poate avea loc sub influenţa unor raze bogate în energie ca de exemplu razele γ şi β. Astfel se schimbă punctul de topire de la 115°C pînă la 250°C, iar obiectele supuse acestor radiaţiuni devin sterilizate.

Prelucrare şi intrebuinţări. Un fapt, care este important în procesul de prelucrare, este acela că, în timp ce polietilena de înaltă presiune se obţine în formă compactă din topitură, polietilena de joasă presiune se obţine sub formă de pulbere. Acest lucru are ca urmare o uşurare a procesului de prelucrare în cazul din urmă, prin uşurinţa de a prepara amestecuri cu stabilizatori, coloranţi sau material de umplutură. Pentru prelucrarea directă, pulberea este mai puţin indicată.

Datorită proprietăţilor sale, descrise mai înainte, polietilena s-a folosit, în foarte scurt timp, în domenii extrem de variate şi întinse.

Se poate prelucra, în forme, prin metoda presării sau turnării, prin injectare sau poate fi trasă la maşină cu şnec, ca ţevi, furtunuri, bare sau profile. Se pot fabrica căptuşeli în cele mai variate moduri. Se poate prelucra şi pe calandre.

Una din cele mai importante aplicaţii ale polietilenei, datorită proprietăţilor sale electrice bune, şi impermeabilităţii faţă de vapori de apă, precum şi faptului că se poate prelucra fără plastifianţi, este la izolarea cablurilor, în special a celor de înaltă tensiune. Se foloseşte aici ca material de protecţie avînd avantajul de a fi rezistentă la umiditate, greutate mică, rezistenţă la chimicale, flexibilitate etc.

In electrotehnică se fabrică din polietilenă piese pentru instalaţii de radio, radar şi cutii de baterii.

Se fabrică diferite materiale de ambalaj, prin metoda injectării ca: dopuri pentru sticle, sticle, tuburi, vase mici, etc.

Se pot fabrica sticle cu capacităţi de la cîţiva ml pînă la 60 litri, care au avantajul că sînt incasabile şi uşoare şi de aceea se folosesc în transporturi nautice.

In sectorul ambalaj se folosesc foi de polietilenă de diferite grosimi ajungînd pînă la 0,01 mm. Acestea se obţin la calandru sau prin extrudere.

Avantajele folosirii foilor pentru ambalaj este că, pe lîngă lipsa de miros şi gust a acestora, au permiabilitatea scăzută pentru vapori de apă.

Acestea se folosesc pentru ambalarea fructelor proaspete, legume, chimicale şi pentru căptuşeli la saci şi butoaie.

In mare măsură se foloseşte polietilena pentru fabricarea ţevilor şi furtunurilor ce se fabrică uşor la presa cu şnec. Acestea se folosesc drept conducte de apă potabilă, instalaţii de irigare, scurgere şi în industria chimică. Se pot fabrica ţevi cu diametrul pînă la 90 cm şi cu 0,65 cm grosimea peretelui.

Ţevile de polietilenă au avantajul de a fi fabricate pe lungimi mari şi cu o greutate specifică mică (0,92), astfel încît transportul acestora este uşor.

Legarea conductelor se face prin sudură, ca la metale, cu ajutorul unui curent de aer încălzit la temperatura de înmuiere a materialului. In afară de aceasta, ţevile nu se corodează, nu se fac depuneri de calcar, au o izolare termică bună şi nu prezintă pericol de crăpare la îngheţ.

Polietilena se foloseşte pentru protejarea recipienţilor din industria chimică contra coroziunii. Căptuşirea se face cu foi sau plăci de polietilenă sau prin stropirea acestuia la cald pe metalul încălzit. La răcire se formează un film protector.

In afară de acestea, polietilena se foloseşte la fabricarea obiectelor de larg consum ca: vase de bucătărie, obiecte casnice, jucării, articole de sport, etc.

Pentru ţara noastră care posedă o industrie petroliferă destul de avansată, acest material prezintă o importanţă deosebită în viitor, datorită etilenei ce rezultă din gazele de cracare şi care se impune a fi recuperată.

Bibliografie

[1] *Grignard.*: Chimie organique, tome V 1937, Paris.
[2] *Gavăt I.* şi *Costescu D.*: Produşi macromoleculari 1954.
[3] * * *: Angew. Chem, nr. 12, pag. 323—329, 1952.
[4] * * *: Chemiker Zeitung, nr. 19 octombrie, 1955.
[5] * * *: Angew. Chem., nr. 19—20 pag. 541, 1955.
[6] * * *: Kunststoffe, nr. 10, oct. 1955, pag. 410—414.
[7] * * *: Chemie — Ingenieur Technik, nr. 27, 1955, pag. 602.

ПОЛИЭТИЛЕН

Авторы делают сравнительный анализ полиэтилена высокого и низкого давления, приводя способы производства по обоим методам. Делается обзор термопластических механических, электрических и прочих свойств полиэтилена, а также области его применения.

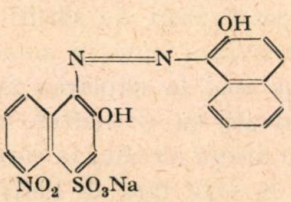
SINTEZA UNOR INDICATORI COMPLEXOMETRICI DE TIP ERIOCROM

A. BALOGH

Indicatorii metalo-complexometrici sînt substanţe cu o mare importanţă în chimia analitică, deoarece servesc la determinarea multor cationi şi anioni.

O categorie din aceşti indicatori o constituie indicatorii metalo-complexometrici de tip eriocrom. Cel mai întrebuinţat este eriocromul negru T, care serveşte la determinarea volumetrică directă a cationilor, ca de exemplu: Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}. Prin metoda indirectă se pot determina anionii, ca de exemplu: SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, etc. Prin mascarea cu complexon III se pot determina alături de cationii amintiţi mai sus, Fe, Al, Ti, etc. În mod analog se determină carbonaţii, arseniaţii, oxalaţii, fie cu metoda directă, fie cu cea indirectă, utilizînd soluţii de $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$.

Indicatorul eriocrom negru T (acidul 5-nitro-2-oxi- α -naftalinazo- β -naftol-4-sulfonic), este un colorant diazoic cu structura:



I

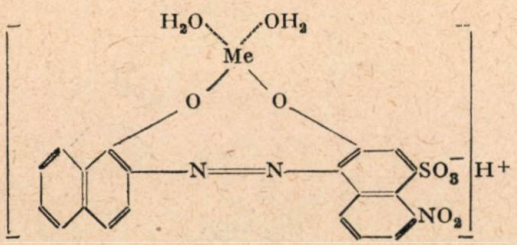
Faţă de schimbările de *p*H, acest colorant se comportă în felul următor:

$$\underset{\text{roşu}}{H_2F^-} \quad \underset{}{\overset{pH\ 6{,}3}{\rightleftharpoons}} \quad \underset{\text{albastru}}{HF^{2-} + H^+} \quad \underset{}{\overset{pH\ 11{,}5}{\rightleftharpoons}} \quad \underset{\text{portocaliu}}{F^{3-} + 2H^+}$$

Culoarea albastră în domeniul de *p*H 6,3 — — 11,5 virează spre roşu, prin formarea complecşilor, în soluţie [1].

$$\underset{\text{albastru}}{Me^{2+} + HF^{2-}} \rightarrow \underset{\text{roşu}}{MeF^- + H^+}$$

Complexul format are structura:



Din acest complex, metalul este uşor eliminat cu complexon III. Punctul de echivalenţă este indicat de culoarea iniţială a indicatorului eriocrom. Avantajul determinării cationilor şi anionilor cu ajutorul indicatorului eriocrom negru T, prin metoda volumetrică, constă în uşurinţa şi rapiditatea determinării, în comparaţie cu metodele gravimetrice.

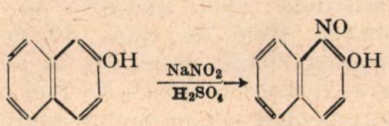
În literatura recentă există numeroase lucrări, în legătură cu folosirea acestui indicator în chimia analitică [2].

Colorantul eriocrom negru T a fost sintetizat prima dată în anul 1929, dar în chimia analitică a fost folosit abia după 1949, [3]. După cît sîntem informaţi, eriocromul negru T nu a fost preparat la noi în ţară, avînd în vedere greutăţile sintetice legate de obţinerea acestuia.

Datorită importanţei pe care o are acest indicator în chimia analitică, în analiza îngrăşămintelor, ca de exemplu a superfosfaţilor şi în analiza solurilor, la determinarea Po_4^{-3} prin metoda volumetrică rapidă şi precisă, deci a cerinţei de indicator la noi în ţară, am găsit că este important să indicăm metoda de preparare a acestui indicator, aşa cum a fost realizată de noi.

Folosind datele incomplete din literatură, privitoare la sinteza indicatorului eriocrom negru T, am obţinut colorantul urmînd calea indicată mai jos:

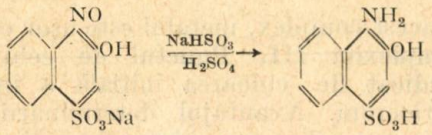
Se porneşte de la β -naftol, care se nitrozează cu azotit de sodiu în mediu acid. Se obţine α -nitrozo- β -naftolul, cu un randament de 98%.



Nitrozoderivatul obţinut se sulfonează cu bisulfit de sodiu cu un randament de 84%.

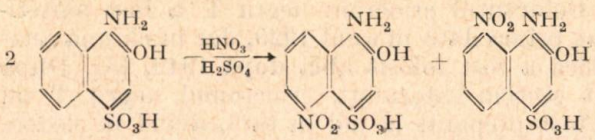
Pentru efectuarea acestei reacţii se recomandă să se utilizeze nitrozo- β -naftol şi bisulfit de sodiu proaspăt preparate. În caz contrar reacţia nu decurge după indicaţiile

din literatură. Fără să se izoleze produsul sulfonat, se trece imediat la faza următoare de reacție. Acidul 1-nitrozo- β -naftol-4-sulfonic, aflat în soluție, se reduce mai departe în acidul 1-amino-β -naftol-4-sulfonic, cu sulfitul prezent, prin simpla acidulare a soluției. Agentul reducător este în acest caz acidul sulfuros pus în libertate



Acidul 1-amino -β- naftol-4-sulfonic se nitrează cu un amestec de acid azotic concentrat cu oleum, sau cu acid clorsulfonic [4].

Se obține astfel un amestec de nitroderivați în poziția 8 și 5 :



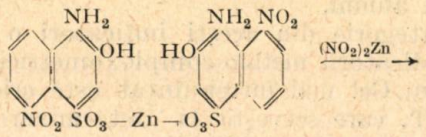
Nitrarea, după datele din literatură, întîmpină multe greutăți din cauză că, lucrînd în aceste condiții, substanța se oxidează. Astfel randamentul atinge numai 23 — 30%.

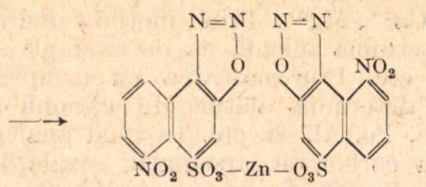
Schimbînd condițiile din literatură, s-a reușit să se obțină un produs nitrat cu un procent mult mai scăzut de produși secundari de oxidare, prin nitrarea acidului 1- amino- β -naftol-4-sulfonic, în acid acetic glacial, la 0 . . . 5 °C, cu o cantitate echivalentă de acid azotic, diluat cu acid acetic glacial. S-a procedat în felul următor : 5 g acid 1-amino-β -naftol-4-sulfonic se suspendă în 20 cm³ acid acetic glacial, și se adaugă agitînd continuu, în decurs de 30 de minute, un amestec de 2 g acid azotic 65% și 4 cm³ acid acetic glacial. În tot timpul adăugării s-a răcit amestecul cu ghiață.

Am continuat apoi agitarea la temperatura camerei, timp de încă 30 de minute. Ambii produși nitrați precipită în acest timp. Precipitatul filtrat s-a spălat de trei ori cu cîte 5 cm³ eter, pentru îndepărtarea acidului acetic glacial. S-a obținut astfel un produs galben, solubil în apă și alcool apos, insolubil în eter. Sarea de sodiu este solubilă în apă și are culoare roșcată. Din soluția alcalină se pot reprecipita nitroderivații cu acid sulfuric diluat.

Produsul principal de reacție este izomerul nitrat în poziția 8, [4] [5], care nu se întrebuințează în sinteza indicatorului. Separarea izomerilor din amestec este o operație dificilă. Încercările făcute au condus la concluzia că separarea componenților întîmpină cu mult mai puține dificultăți dacă se execută nu în această fază a sintezei, ci în ultima fază. De aceea, fără să se separe cele două componente, s-a prelucrat mai departe amestecul de 5- și 8-nitroderivat, după cum urmează :

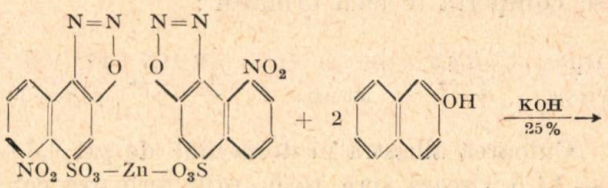
După o purificare prealabilă a amestecului s-a preparat sarea de zinc a acestuia, care mai departe, sub acțiunea azotitului de zinc a dat naștere la sarea de zinc a diazo-oxiderivaților corespunzători, o substanță cristalină foarte stabilă [6]. Purificarea acestuia s-a realizat prin precipitarea cu acetat de sodiu, în soluție apoasă.

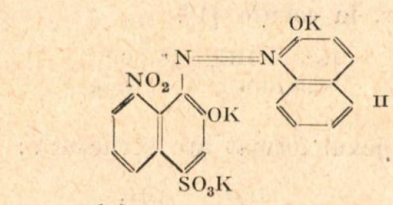


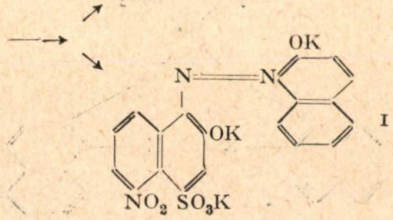


Diazotarea în mod obișnuit, cu nitrit în acizi minerali nu se poate aplica aici, pentru că acidul azotos liber, în acest caz, are efect oxidant. Diazotarea catalitică, ce se aplică în asemenea cazuri, cu catalizatori de săruri de Cu și Fe, nu a dat rezultate bune în acest caz.

S-a trecut apoi la cuplarea amestecului de diazo-oxiderivați cu β -naftol. Reacția a fost executată în mediu alcalin, în care caz cuplarea a avut loc în orto față de hidroxilul naftolic, dînd naștere la un amestec de doi azocoloranți, corespunzători celor doi nitroderivați inițiali, [7].







Cuplarea s-a executat în felul următor :

Într-o soluție de 2 g produs diazotat, în 3 cm^3 apă, se adaugă treptat 1 g β -naftol dizolvat în 3 cm^3 KOH 25%, la temperatura camerei cu continuă agitare. Se formează un precipitat roșcat violet. După 20 de minute, se încălzește pe baia de apă la 35°C, timp de o oră. După aceasta se ridică temperatura la 80°C. Colorantul precipitat se filtrează, se dizolvă în 15 cm^3 apă și se precipită cu acetat de sodiu. Colorantul precipitat se filtrează și se repetă dizolvarea și precipitarea încă de două ori. Se spală de două ori cu cîte 2 cm^3 alcool, pentru înlăturarea acetatului de sodiu. După concentrarea soluției de spălare alcoolică, se precipită colorantul dizolvant, cu azotat de sodiu, recuperînd astfel încă o cantitate de colorant.

Produșii de cuplare (I și II) se întrebuințează fără separare, ca atare, în vopsitorie. Se purifică numai de produșii intermediari și anume prin precipitări repetate, în soluție apoasă, cu acetat de sodiu. Produsul brut se poate folosi ca indicator fără izolarea izomerilor.

Pentru izolarea celor doi izomeri, s-a întrebuințat metoda cromatografică. În acest scop s-a cromatografiat amestecul de coloranți (I și II) pe Al_2O_3. Prin spălarea coloanei cu alcool 60%, se îndepărtează la început un colorant, intens brun roșcat, care nu-și schimbă culoarea cu cationii.

Această fracțiune constituie impuritățile, care sînt produși de oxidare și descompunere. Apoi se desoarbe cu alcool 60% o substanță de culoare viorie-neagră, cu reactivitate redusă față de cationi, probabil produsul nitrat în poziția 8. Se spală coloana cu alcool pînă ce acesta trece incolor. Se continuă apoi desorbția cu o soluție apoasă de Na_2HPO_4 de 10%. Se spală coloana cu soluție de fosfat pînă cînd culoarea inițială, roșie închisă dispare complet. Colorantul astfel obținut se precipită cu acetat de sodiu. Colorantul pur are culoarea albastru violet și reacționează instantaneu cu cationii, spre deosebire de colorantul izolat anterior, care reacționează foarte greu.

Randamentul în indicator curat, colorat în albastru violet, perfect utilizabil în dozări complexometrice, este de abia 15% socotit față de diazo-oxiderivatul de la care s-a pornit.

Din cele expuse mai sus rezultă că, chiar în această fază separarea componenților este suficient de greoaie. În afară de aceasta, însăși sinteza nu permite obținerea indicatorului decît cu un randament nesatisfăcător.

Datorită greutăților întîmpinate în sinteza indicatorului de mai sus, s-a încercat obținerea unui alt indicator asemănător cu eriocromul negru T, a cărui preparare să prezinte mai puține dificultăți.

Aceasta se poate realiza, dacă nitrarea se conduce în așa fel încît să fie evitată orientarea grupării nitro în două poziții.

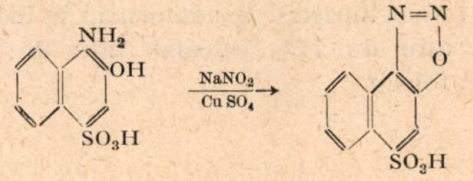
Astfel s-a sintetizat un colorant de tip eriocrom, nitrat numai în poziția 6, în loc de poziția 5 și 8.

Sinteza acestui colorant are multe avantaje față de cea a eriocromului negru T și ea decurge cu randament foarte bun.

Determinările au arătat că, colorantul sintetizat este tot atît de bun ca și eriocromul negru T și-l poate înlocui în determinările analitice. Colorantul la titrare, este sensibil pînă la diluarea $n/1000$ și se pot determina atît anioni, cît și cationi cu o precizie satisfăcătoare. Funcționează în aceleași condiții ca indicatorul eriocrom negru T. Punctul de viraj este între pH 9 — 10, unde schimbarea de culoare este foarte netă.

Sinteza colorantului s-a executat în modul următor :

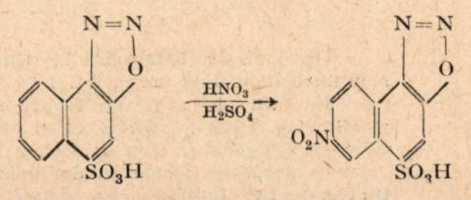
S-a pornit de la acidul 1-amino -β- naftol-4-sulfonic, pe care a fost diazotat conform indicațiilor din literatură [8].



Diazotarea se face catalitic, folosind drept catalizator $CuSO_4$, sau în acid acetic fără catalizator. Randamentul este 95%.

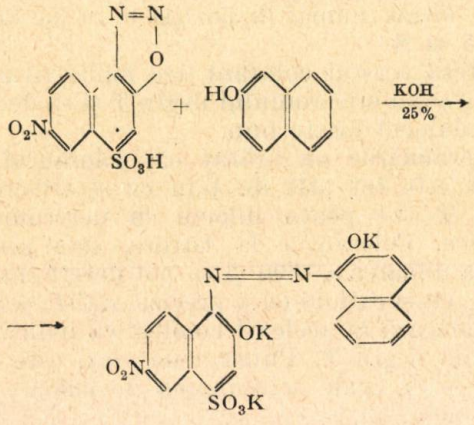
Diazo-oxidul format arată o stabilitate foarte mare. Rezistă la încălzire și nu se oxidează la lumină. Această proprietate nu o găsim la produsul nitrat, avînd grupa amino liberă. Substanța cristalizează în ace de culoare galbenă.

Diazo-oxidul format a fost nitrat la — 5°C [9] în acid sulfuric fumans cu 5% SO_3. Se formează un produs unitar fără izomeri, datorită orientării grupării diazoice. Produsul obținut acidul 6-nitro- β- naftol-diazo-oxi-4-sulfonic, cristalizează din acizii minerali diluați, cu culoare galben-portocalie. Randamentul este de 90%. Nu se formează produși de oxidare



Produsul nitrat, de culoare galben intensă, se dizolvă foarte bine în apă, în comparație cu diazo-oxidul inițial, care este insolubil în apă și care rămîne nedizolvat în amestecul nitrat. (Substanță nereacționată).

Produsul nitrat a fost cuplat în mod obișnuit cu β -naftol în soluție de KOH 25%.



Colorantul obținut este precipitat din soluție apoasă cu acetat de sodiu și spălat cu alcool 94%. Astfel se obține un colorant unitar, avînd în apă o culoare intens violetă, iar în alcool apos, intens albastră. Randamentul în indicator curat este de 77% calculat față de diazo-oxidul folosit.

Concluzii

1. S-a obținut indicatorul eriocrom negru T și s-a constatat că obținerea lui întîmpină multe greutăți. Randamentul în indicatorul curat este maximum 15% față de componentul azoic.

2. S-a sintetizat un indicator nefolosit pînă acum în chimia analitică. Acest indicator este tot atît de bun ca eriocromul negru T și se obține ușor, cu randamente foarte bune.

Bibliografie

[1] * * *: Magyar Kemikusok Lapya, 1954, nr. 8; Magyar Kemikusok Lapya, 1954, nr. 9; Magyar Kemiai Folyoirat, 1953, nr. 10.
[2] * * *: Magyar Kemikusok Lapya, 1953, nr. 7.
[3] * * *: Helv. Chim. Acta, 1948, tom. 29, p. 678
[4] * * *: Bull. Soc. Chim. France, 1929, tom 41, p.145 C 1912, II, 654. C 1906, II, 1746. C 1906, I, 108.
[5] * * *: J. pr. Chem. tom. 44 p. 527
[6] * * *: C. 1907. II. 1563, C. 1906 II, 1699, C 1908. I. 1228.
[7] * * *: Helv. Chim. Acta, 1929, tom. 12 p. 1042. Helv. Chim. Acta, 1929, tom. 12, p. 1034 Helv. Chim. Acta, 1930, tom. 13, p. 759 Helv. Chim. Acta. 1930, tom. 13, p. 748 C 1930.II.3150, C.1930, I.522, C.1932.II.535. C 1908, I 1228, C 1906. II. 1699, C. 1904. II. 1355.
[8] * * *: C 1906. II. 474, C. 1906. II. 476, C. 1904. II. 1355.
[9] *N. N. Vorojțov*: Bazele sintezei produșilor intermediari și a coloranților, Editura Tehnică 1954. Helv. Chim. Acta, 1929, tom. 12. p.1034. C 1906 II 1446. C 1906 II. 1745.

Lucrarea s-a executat în Institutul de chimie al Academiei R.P.R., Filiala Cluj.

★

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРОВ ЭРИОХРОМОВОГО ТИПА

Резюме

Описывая способ синтеза одного из наиболее часто применяемых индикаторов, автор приходит к следующим выводам:

Получен черный эриохромовый индикатор Т, причем установлено, что его изготовление связано с значительными трудностями. Выход чистого индикатора по отношению к азойному компоненту составляет всего лишь 15%.

Синтетизирован новый индикатор, еще не применявшийся в аналитической химии, столь же пригодный, как и черный эриохром Т, причем получается удовлетворительный выход. Процесс синтеза весьма несложен.

★

DIE SYNTHESE EINIGER KOMPLEXOMETRISCHER INDIKATOREN DER ERIOCHROM TYPE

Der Verfasser beschreibt in seinem Artikel die Synthesenmethode eines am häufigsten benützten Indikators und gelangt zu folgenden Schlussfolgerungen:

Es wurde der schwarze Eriochrom Indikator T erzielt, wobei man feststellte, dass dessen Herstellung grosse Schwierigkeiten bereitet. Die Ausbeute am reinen Indikator beträgt höchstens 15% gegenüber dem azoïschen Komponenten.

Es wurde ein bisher in der analytischen Chemie noch nicht benützter Indikator synthetisiert. Der Indikator ist ebenso gut als der schwarze T Eriochrom und kann mit guter Ausbeute leicht erzielt werden.

DESPRE LOCUL SOLUȚIILOR MACROMOLECULARE IN CHIMIA COLOIDALĂ

Conf. IUDITA KERTESZ MUREȘAN

Substanțele macromoleculare — cauciucul, celuloza, albuminele, diferitele rășini și lacuri— constituie din punct de vedere practic una dintre cele mai importante grupe. Aceste substanțe au dobîndit în ultimele decenii un rol covîrșitor în industrie. Tehnica modernă este strîns legată de întrebuințarea diferitelor substanțe macromoleculare, iar o serie întreagă de ramuri industriale se ocupă de obținerea și prelucrarea lor (producția cauciucului sintetic, a maselor plastice, a fibrelor sintetice, a lacurilor, a filmelor, a hîrtiei, etc). Deoarece în procesul de producție soluțiile respectivilor polimeri joacă un rol foarte mare, teoria soluțiilor macromoleculare, pe lîngă interesul teoretic prezintă și un imens interes practic.

Timp îndelungat, soluțiile macromoleculare s-au considerat drept sisteme coloidale (denumite „liofile"). Acestă clasificare se explică prin faptul, că în urma dimensiunilor uriașe ale macromoleculelor, comensurabile cu cele ale solurilor coloidale tipice (așa numite „liofobe"), soluțiile macromoleculare au unele proprietăți asemănătoare cu cele ale solurilor propriu zise de pildă proprietățile molecular-cinetice și structural-mecanice.

Teoria soluțiilor macromoleculare s-a dezvoltat pe o cale nejustă, propusă de Kroyt, Ostwald, apoi Mark și Mayer. Ei au săvîrșit greșala metodologică de a considera drept coloizi toate sistemele la care se regăsesc proprietățile molecular-cinetice ale sistemelor coloidale (difuziune lentă, incapacitate de dializă, etc).

Savantul sovietic N.P. Pescov, încă în 1922 a arătat că este profund greșită concepția „dispersoidologică" care reduce caracteristicile specifice ale sistemelor coloidale numai la gradul de dispersiune. Din punct de vedere al „dispersoidologilor" soluțiile adevărate și coloidale sînt sisteme calitativ identice, care diferă numai prin gradul de dispersiune. Experiența contrazice această concepție simplistă și arată că aceste sisteme diferă și din punct de vedere calitativ.

In combaterea concepției „dispersoidologice" Pescov s-a bazat pe cercetarea dialectică a particularităților fundamentale ale sistemelor coloidale. El a arătat că una din caracteristicile de bază a stării coloidale este caracterul microheterogen și labilitatea agregativă a sistemului, că sistemele coloidale conțin cel puțin trei componenți și că proprietățile celui de al treilea component (al stabilizatorului) determină proprietățile fundamentale coloid-chimice ale sistemului, inclusiv gradul de stabilitate agregativă. Caracterul heterogen al sistemului joacă aici un rol determinant. Odată cu suprafața de separație la limita dintre cele două faze apar proprietăți noi, neîntîlnite la soluțiile adevărate, caracterizate prin omogeneitate, [1], [2], [3].

Prin dispersarea unei substanțe într-un mediu în care ea nu este solubilă, odată cu suprafața de separație crește enorm și energia liberă superficială, obținîndu-se un sistem energetic activ, termodinamic labil

$$A = \sigma.s.$$

Mărimea A caracterizează energia superficială la granița nucleu micelar — mediu de dispersiune și poate scădea sau prin micșorarea suprafeței s sau a tensiunii superficiale interfazice σ. Micșorarea lui σ poate avea loc prin adsorbție de molecule sau ioni ce joacă rolul de stabilizator. Dacă acest fenomen nu se poate întîmpla, atunci conform principiului II al termodinamicii singurul proces spontan ce poate avea loc este micșorarea suprafeței, deci agregarea particulelor.

Pe de altă parte încă Mendeleev a arătat că insolubilitatea unei substanțe înseamnă incapacitatea de a se solvata, și că orice sistem înalt dispers este instabil în cazul cînd particulele dispersate nu sînt solvatate de către moleculele mediului de dispersiune.

In consecință, în cazul cînd faza dispersă nu este solubilă în mediul de dispersiune (cum este cazul la sistemele coloidale), un sistem compus numai din doi componenți nu poate exista din cauza labilității agregative foarte mari. In orice sistem coloidal existent, pe lîngă cei doi componenți de bază, există cel puțin încă un component — stabilizatorul—care adsorbindu-se la suprafața de separație are rolul să împiedice agregarea particulelor adică coagularea. Stabilizatorul în mod necesar trebuie să fie solubil în mediul de dispersiune, ceea ce înseamnă posibilitatea formării unui înveliș elastic de solvatare în jurul micelei din moleculele orientate ale solventului. In ultimă analiză, acest înveliș este acela care ferește micelele de unire, deci le dă o oarecare stabilitate agregativă. Nu trebuie să uităm însă că moleculele solventului se orientează nu în cîmpul de forțe al nucleului micelar, ci în cel al moleculelor sau

ionilor stabilizatorului. Faptul că în cazul solurilor, solvatarea poate avea loc numai indirect prin intermediul stabilizatorului (solvatare indusă) este una din caracteristicile ce diferențează sistemele coloidale de soluțiile adevărate.

Mecanismul stabilizării a fost cercetat de către o serie de savanți sovietici ca Pescov, Rehbinder, Dereaghin. Ca urmare teoria despre stabilitatea agregativă și-a găsit o expresie fizică și matematică bine confirmată de datele experimentale. B.V. Dereaghin [4] [5] a dezvoltat și prelucrat din punct de vedere matematic teza lui Pescov, după care cauza primă a stabilității agregative a sistemelor coloidale este solvatarea. El a calculat variația mărimii forțelor de interacțiune dintre particulele coloidale în funcție de distanța dintre ele și a găsit dependența dintre proprietățile elastice a învelișului de solvatare și grosimea lui. Teoria lui despre „presiunea de despicare" provocată de stabilitatea termodinamică a straturilor lichide intermicelare — explică just stabilitatea sistemelor coloidale obișnuite. In cazul sistemelor coloidale foarte concentrate — cazul emulsiilor, spumelor, unor paste — pe lîngă acest factor termodinamic de stabilizare funcționează și un factor structural-mecanic, care este condiționat de proprietățile elastice și durabilitatea mecanică a stratului de adsorbție [6].

Fără să intrăm în descrierea acestor teorii, putem totuși să ne însușim concluzia ce decurge din ele, și anume că stabilitatea agregativă a unui sistem coloidal este determinată de particularitățile stabilizatorului și în primul rînd de caracterul interacțiunii acestuia cu mediul de dispersiune.

Dovedind că nu gradul de dispersiune este caracteristica de bază a sistemelor coloidale, ci caracterul lor microheterogen, labilitatea agregativă și necesitatea unui stabilizator, coloidiștii sovietici au ajuns la concluzia că clasificarea solurilor în „liofobi" și „liofili" este principial injustă și practic dăunătoare. Așa numitele „soluri liofile" s-au dovedit a fi soluții adevărate care se supun legilor generale ale soluțiilor. Nu există „coloizi liofili", există doar substanțe macromoleculare, care pot da atît soluții adevărate, cît și soluri tipice.

Proprietățile fizico-chimice ale substanțelor macromoleculare și soluțiilor lor au fost studiate de către savanții sovietici Karghin, Tagher, Dogadkîn, Lipatov, Socolov, Pasînschi, etc.

A.A. Tagher, în cartea sa „Soluțiile macromoleculare" [7] arată că soluțiile macromoleculare trebuie privite drept soluții adevărate, deoarece ele sînt proprii particularităților care deosebesc soluțiile adevărate de cele coloidale. Ele sînt sisteme omogene (faza dispersă are dispersiune moleculară), sînt agregativ stabile fără prezența vreunui stabilizator, iau naștere spontan și se supun legilor echilibrului termodinamic. Soluțiile macromoleculare deși au unele particularități în urma dimensiunilor moleculare mari, principial nu se deosebesc de soluțiile adevărate.

Să luăm cîteva exemple de asemenea soluții: soluțiile cauciucurilor naturale sau sintetice în benzină, benzen, S_2C sau alți solvenți organici, soluții de metilceluloză în apă, de acetilceluloză în alcool metilic, soluții de gelatină în apă, de celuloză în soluții alcaline. Deși în multe cazuri gradul de dispersiune ale acestor sisteme coincide cu acel al sistemelor coloidale, ele sînt soluții adevărate. Aceleași substanțe macromoleculare însă pot da soluri — sisteme coloidale tipice — dacă sînt dispersate în medii în care nu sînt solubile. Se pot obține astfel: soluri de cauciuc în apă (latex), de nitroceluloză în apă, de gelatină în alcool etc. Acest fapt nu este decît o nouă confirmare a justeței tezei lui Mendeleev, după care starea coloidală are caracter general, adică orice substanță poate fi obținută în stare coloidală dacă este artificial dispersată într-un mediu în care ea nu este solubilă. Substanțele macromoleculare, ca și substanțele cu moleculă mică pot fi obținute atît în soluții adevărate, cît și coloidale, în funcție de natura lichidului în care sînt dispersate în funcție de posibilitatea de a se solvata de către acesta.

Să ne întoarcem la cazul soluțiilor macromoleculare, despre care am spus că s-au dovedit a fi soluții adevărate.

Procesul de solvire a substanțelor macromoleculare este un proces spontan. Ca indiciu al afinității pozitive a procesului de solvire servește și faptul că tensiunea de vapori deasupra soluției este mai scăzută ca aceea a solventului pur. Spontaneitatea procesului determină ca energia liberă a sistemului să descrească prin solvire:

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

în care:

ΔG este creșterea energiei libere a sistemului;
ΔH — creșterea entalpiei sistemului;
T — temperatura absolută ;
ΔS — creșterea entropiei sistemului.

In cele mai multe cazuri, procesul de solvire este exoterm, (de exemplu solvirea nitrocelulozei în acetonă), căldura de solvatare degajîndu-se pe seama scăderii entalpiei sistemului, provoacă scăderea energiei libere. Dar sînt cazuri în care, deși efectul termic este egal cu zero, sau are valoare negativă (deci $\Delta H > 0$ sau $\Delta H = 0$), procesul totuși decurge spontan (de exemplu solvirea cauciucurilor în solvenți nepolari). Școala lui Karghin a arătat că în aceste cazuri izvorul afinității pozitive, cauza scăderii energiei libere, trebuie căutată în factorul entropic.

Prin trecerea polimerului în soluție se schimbă probabilitatea W, care arată în cîte feluri se poate așeza molecula filiformă și flexibilă, arată numărul configurațiilor posibile pentru macromoleculă în mediul dat. Scriind relația lui Boltzmann pentru starea inițială și finală :

$$S_1 = k\text{Ln } W_1$$
$$S_2 = k\text{Ln } W_2$$

se vede că $\Delta S = k\text{Ln } \frac{W_1}{W_2}$ poate avea o valoare pozitivă atunci cînd $W_2 > W_1$. In concluzie, entropia va crește prin solvire în cazurile cînd stării solvite îi corespunde o probabilitate termodinamică mai mare decît cea care caracteriza polimerul în stare nesolvită, [7], [8].

In rezumat, afinitatea pozitivă a procesului de solvire a substanțelor macromoleculare se poate datori atît forțelor de interacțiune dintre molecule, cît și creșterii configurațiilor posibile pentru molecule în noua fază. Pot exista 4 cazuri, pentru care $\Delta G < 0$:

1. $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, cînd solvirea este exotermă și entropia crește.
2. $\Delta H = 0$, $\Delta S > 0$, cînd efectul termic este nul și entropia crește ;
3. $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, cînd solvirea este exotermă, dar entropia descrește, cu condiția ca $|T\,\Delta S| < |\Delta H|$;
4. $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, cu condiția ca $|T\,\Delta S| > |\Delta H|$.

In cazul amestecării a două lichide polare (de exemplu solvirea unui polimer polar într-un solvent polar) forțele de interacțiune dintre molecule sînt mari și în consecință interacțiunile energetice vor juca rolul hotărîtor în variația energiei libere. In cazul amestecării lichidelor nepolare, rolul hotărîtor îl va juca factorul entropic.

Teoria lui Karghin a fost confirmată de cercetările electronografice efectuate pentru studierea flexibilității moleculelor de cauciuc și de eteri ai celulozei.

Școala lui Karghin a cercetat și reversibilitatea soluțiilor macromoleculare și a ajuns la concluzia că și din acest punct de vedere, ele se comportă ca soluții adevărate, supunîndu-se legii fazelor. Astfel de exemplu, diagramele de stare obținute pentru acetilceluloză-cloroform, aceticeluloză-dicloretan sînt perfect similare diagramei de stare fenol-apă (fig. 1) [7].

La baza labilității agregative a sistemelor coloidale stă caracterul lor bifazic, heterogen, existența unei imense suprafețe de separație, ce ridică enorm energia liberă a sistemului. Această labilitate termodinamică și consecința ei, labilitatea agregativă, constituie particularitatea cea mai caracteristică a sistemelor coloidale [9]. La dispersii moleculare, fie și macromoleculare, nu putem vorbi de existența unor suprafețe fizice de separație, întrucît aceasta este o noțiune pur statistică. Soluțiile macromoleculare sînt sisteme omogene, monofazice și sînt stabile fără prezența vreunui stabilizator.

Soluțiile macromoleculare posedă deci toate caracteristicile de bază ale soluțiilor adevărate : sînt omogene, iau naștere spontan, sînt stabile (pot fi păstrate timp îndelungat fără a-și schimba proprietățile) și sînt sisteme reversibile (li se aplică legea fazelor).

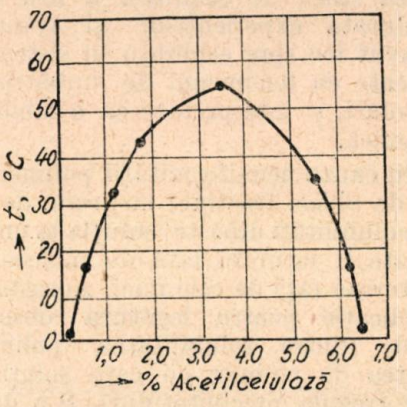


Fig. 1. Diagrama de stare a sistemului acetilceluloză-cloroform

Cele cîteva însușiri diferite de cele ale soluțiilor adevărate ale substanțelor cu molecula mică, sînt exclusiv cele determinate de dimensiunile moleculare mari (și nu de caracterul soluției). Astfel :

1. *Proprietăți molecular-cinetice.*

a) Difuziunea lentă. Ea se manifestă și în proprietatea polimerilor de a se umfla înainte de a se dizolva. Solvirea polimerilor amorfi trebuie privită ca amestecarea a două lichide. In prima etapă, ca urmare a diferenței uriașe în viteza de difuziune a celor două lichide, se produce umflarea. In cazul cînd macromoleculele nu sînt legate între ele prin legături durabile (legătură polipeptidică de hidrogen sau de punte de tipul — S — în cauciuc), etapa umflării este urmată de etapa amestecării complete (solvirii).

b) Decurgerea înceată a tuturor proceselor din soluție, dobîndirea înceată a stării de echilibru, fenomene strîns legate de difuziunea lentă a moleculelor mari.

c) Incapacitatea de a dializa, de a trece prin membrane semipermeabile, a căror pori au dimensiuni comensurabile cu a moleculelor obișnuite mici.

2. *Proprietăți structural-mecanice. Gelatinizarea.* Datorită asimetriei și dimensiunilor mari ale macromoleculelor, ca și în cazul multor soluri, se observă creșterea viscozității cu timpul, se observă că viscozitatea nu se mai supune legii lui Newton și Poisseuille (asemenea soluții pot forma structuri tridimensionale rezistente care prin înglobarea solventului dau naștere la geluri.

Aceste proprietăți comune cu ale solurilor justifică studierea soluțiilor adevărate macromoleculare în cadrul chimiei coloidale.

Faptul că mult timp cercetătorii au considerat că soluțiile macromoleculare nu sînt în echilibru termodinamic se explică prin următoarele:

1. In multe cazuri timpul necesar pentru atingerea stării de echilibru a fost mai lung decît durata experiențelor și transformările ce au avut loc spre echilibru în sistem, au fost identificate cu fenomenul de îmbătrînire întîlnit la soluri, și interpretate ca o labilitate termodinamică.

2. Din cauza neuniformității polimerilor (care conțin de obicei fracțiuni cu grade de polimerizare și solubilități diferite) soluția la un moment dat poate fi saturată față de moleculele mari și nesaturată față de cele mici. Aceasta servește ca explicație pentru legătura observată de Ostwald, dintre solubilitatea polimerilor și cantitatea de polimer cu care soluția este în contact (regula precipitatului). S-a dovedit că dacă prealabil se extrag din polimer fracțiunile cu greutate moleculară mai mică, regula precipitatului nu se mai respectă.

3. Mulți cercetători nu au putut explica schimbările bruște ce au loc uneori în soluțiile macromoleculare prin adaosuri mici de diferite substanțe și le-au considerat drept indiciu al absenței echilibrului termodinamic. (De exemplu un adaos mic de săruri de calciu ridică enorm viscozitatea soluțiilor de nitroceluloză). Fenomenul se explică prin formarea unor punți de legătură între molecule de tipul |—Ca—|, |—S—| dînd naștere la molecule tridimensionale mult mai insolubile, cu proprietăți noi. Faptul că un adaos mic poate provoca schimbări bruște devine evident, dacă ne gîndim la diferența enormă dintre greutățile moleculare. Fie de pildă greutatea moleculară a polimerului 56 000, și a substanței adăugate 56 (Ca O). In acest caz o cantitate de CaO egală cu 0,1% din greutatea polimerului, ajunge pentru a-i schimba radical proprietățile.

După cîte am văzut, știința sovietică încă cu trei decenii în urmă a combătut concepția mecanicistă, neștiințifică asupra sistemelor coloidale. Curentul „dispersoidologic" care ignora specificul stării coloidale, a însemnat o frînă în dezvoltarea chimiei coloidale și mai este și în prezent în multe țări unde încă nu s-a lichidat complet această concepție greșită și dăunătoare. Dezvoltarea unei teorii reale asupra naturii soluțiilor macromoleculare a fost, de asemenea, frînată de curentul dispersoidologic.

Odată cu lucrările savantului N.P.Pescov, care a elaborat concepțiile adevărat științifice asupra stării coloidale, chimia coloidală sovietică a luat o dezvoltare vertiginoasă. O etapă importantă a acestei dezvoltări este marcată de rezultatele cercetărilor asupra naturii soluțiilor macromoleculare. Teoria micelară a soluțiilor macromoleculare propusă cîndva de Mark și Mayer, este combătută de însuși experiența. Cercetările școlii lui Karghin au demonstrat că odată cu dispersiunea moleculară, soluțiilor macromoleculare le sînt proprii toate caracteristicile specifice ale soluțiilor adevărate. Ei au elaborat teoria științifică asupra naturii soluțiilor macromoleculare.

Bibliografie

[1] *Pescov N. P.*: Soluție, suspensie, coloid, Isvestia IVPI, 1922.

[2] *Pescov N. P.*: Bazele fizico-chimice ale științei coloidale. Goshimizdat, 1932.

[3] *Pescov N. P.*: Problema solvatării sistemelor coloidale, Ed. Univ. Zelinschi, 1936.

[4] *Deriaghin* și *Krotova*: Adeziunea, Ed. Ac. de Științe URSS, 1949.

[5] *Deriaghin*: Proprietățile straturilor lichide subțiri și rolul lor în sistemele disperse Univ. Zelinschi, 1938.

[6] *Rehbinder*: Conspectul cursului general de chimie coloidală, Goshimizdat, 1950.

[7] *Tagher A.A.*: Soluții macromoleculare, Goshimizdat, 1951.

[8] *Pescov-Alexandrova*: Curs de chimie coloidală, Goshimizdat, 1948.

[9] *Pasinschi, Vasiliev, Dogadchin*: Analele Rom. Sov, Seria Chimie, nr. 3, 1954.

★

О ПОЛОЖЕНИИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ В КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Отмечается, что работы проведенные советскими исследователями в течение последних лет доказали принципиальное отличие макромолекулярных растворов от коллоидных систем, причем первые являются настоящими гомогенными обратимыми растворами, находящимися в термодинамическом равновесии, агрегативно стабильными, возникающими внезапно, без наличия стабилизатора. Поэтому название „коллойды", даже „лиофильные" является теоретически неправильным и практический вредным.

Некоторые общие свойства макромолекулярных растворов и коллоидальных систем (молекулярно-кинетические и структурально-механические свойства) являются последствием крупных молекулярных размеров. Это сходство обосновывает исследование макромолекулярных растворов в рамках коллоидной химии.

★

DIE STELLUNG DER HOCHPOLYMEREN LÖSUNGEN IN DER KOLLOIDCHEMIE

Die Verfasser zeigen, dass die Untersuchungen der sowjetischen Gelehrten in den letzten Jahren bewiesen haben, dass die macromolekularen Lösungen prinzipiell von den Kolloidalsystemen abweichen, da sie wirkliche homogene im termodynamischem Gleichgewicht, rückfällige, stabile Lösungen sind, die spontan ohne Beisein irgend eines Stabilisators hervotreten. Aus diesem Grunde ist die Bezeichnung „Kolloide" teoretisch unrichtig und praktisch schädlich. Einige gemeinsamen Eigenschaften der macromolekularen Lösungen mit kolloidalen Systemen (molekular-kinetische und struktural-mechanische) Eigenschaften sind durch die Masse der grossen Moleküle hervorgerufen. Diese Aehnlichkeiten berechtigen das Studium der makromolekularen Lösungen im Rahmen der kolloidalen Chemie.

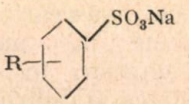
DETERGENŢI DE TIP ALCHILARILSULFONICI PORNIND DE LA MOTORINA DE CRACARE TERMICĂ

Ing. ST. ANASTASIU, Ing. EUGENIA JELESCU şi Ing. A. WEISBERG

În ţările cu industrie chimică dezvoltată, detergenţii sintetici au înlocuit aproape total săpunul în procesele industriale şi tind vertiginos să-i ia locul şi în uzul menajer.

În U.R.S.S. fabricarea detergenţilor sintetici capătă o dezvoltare din ce în ce mai mare. Directivele Congresului XX al P.C.U.S. pentru cel de al şaselea cincinal trasează ca sarcină sectorului chimic, ca pornind de la materii prime ca petrol, gaze de sondă, gaz metan, să creeze o puternică industrie de detergenţi punînd astfel la dispoziţia consumului alimentar grăsimile folosite la fabricarea săpunului. Tov. N. A. Bulganin arată că: „*O importantă sarcină a industriei chimice este dezvoltarea largă a producţiei de spirt sintetic, cauciuc sintetic, solvenţi, lacuri, de înlocuitori superiori ai săpunurilor....*"

Din totalitatea detergenţilor produşi astăzi pe glob se poate estima că peste 70% reprezintă sarea de sodiu a acidului alchilbenzensulfonic:



unde R — este un radical alchilic cu 12—15 atomi de carbon.

Producerea industrială a alchilbenzensulfonatului de sodiu poate fi împărţită în două faze distincte:

— obţinerea alchilbenzenului,

— sulfonarea alchilbenzenului urmată de neutralizare.

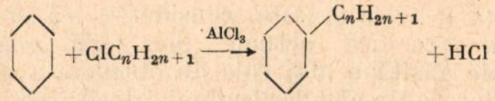
Procedeele industriale cunoscute se diferenţiază mai ales prin modul de obţinere al alchilbenzenului, respectiv de materia primă de la care se porneşte, ceea ce are o influenţă hotărîtoare asupra desfăşurării întregului proces tehnologic.

Literatura de specialitate indică două procedee distincte, unul realizînd alchilarea cu cloruri de alchil, iar celălalt cu olefine superioare:

a) *Alchilbenzensulfonat de sodiu pornind de la fracţiuni de lampant clorurat.* Clorurile de alchil necesare alchilării benzenului se obţin prin clorurarea hidrocarburilor parafinice conţinute în fracţiunile petrolului lampant parafinos (fracţiunea 190...260°C)

$$C_nH_{2n+2} + Cl_2 \xrightarrow{J} C_nH_{2n+}Cl + HCl$$

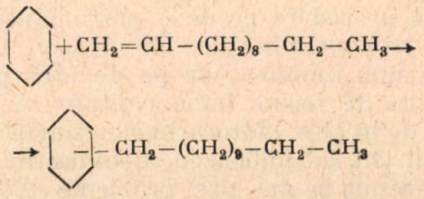
Alchilarea benzenului cu cloruri de alchil se realizează apoi în prezenţa $AlCl_3$ drept catalizator în condiţiile obişnuite ale reacţiei Friedel-Crafts.



Sulfonarea alchilbenzenului se realizează fie cu acid sulfuric monohidrat, fie cu oleum, fie cu anhidridă sulfurică.

Obţinerea alchilbenzensulfonatului de sodiu pe această cale, deşi s-a pus la punct în fază pilot [2] prezintă o serie de dificultăţi datorite în special consumului mare de clor.

b) *Alchilbenzensulfonat de sodiu pornind de la olefine superioare.* Procedeul constă în alchilarea benzenului cu hidrocarburi nesaturate superioare care conţin între 12 şi 15 atomi de carbon în moleculă. De exemplu, dacă se condenseză dodecilena cu benzen se obţine dodecilbenzen:



În practică, de obicei, se utilizează tetramerul propilenei cu o structură ramificată nestabilită încă [3].

Drept catalizatori de alchilare se folosesc clorura de aluminiu, acidul sulfuric, acidul fosforic, acidul fluorhidric, etc.

Produsul alchilat şi purificat prin distilare în vid se supune sulfonării şi neutralizării în condiţiile obişnuite, rezultînd un detergent practic lipsit de nesaponificabile.

Dodecilenele pot fi considerate ca hexameri ai etilenei, tetrameri ai propilenei, trimeri ai butilenelor şi dimeri ai hexilenelor. Deci, pentru polimerizare se poate porni în principiu de la toate olefinele amintite. Totuşi, ţinînd seama de faptul că etilena este materia primă de bază pentru o serie de sinteze organice, butilena este scumpă şi este necesară pentru fabricarea izooctanului şi cauciucului sintetic, iar hexilenele sînt componente ale benzinei, propilena s-a impus pentru faptul că este mult mai puţin utilizată în prelucrarea chimică.

Obținerea dodecilenei prin polimerizarea propilenei se realizează de obicei în prezența acidului fosforic pe suport de kieselgur drept catalizator, la temperaturi de 170...250° și 70—80 at [3].

Ținînd seama de faptul că în țara noastră deocamdată nu se separă fracțiunea propan-propilenă din gazele de cracare, credem că, pentru moment, nu poate veni în discuție obținerea alchilarilsulfonaților pe bază de dodecilenă.

*

Față de cele arătate, considerăm că în condițiile specifice actuale ale țării noastre, trebuie găsită o altă cale de obținere a detergenților de tip alchilarilsulfonici decît fracțiunile de lampant clorurat sau tetramerul propilenei.

În acest scop, cercetările noastre efectuate în cadrul ICECHIM, pe care le considerăm originale întrucît problema nu este tratată în literatura de specialitate, s-au axat pe motorina de cracare termică, o materie primă ieftină care poate sta din plin la dispoziție. Cercetările sînt în curs, în prezenta comunicare dăm primele rezultate de laborator care sînt foarte promițătoare.

Este cunoscut că motorinele de cracare termică (reciclu) sînt un amestec complex de hidrocarburi parafinice, aromatice și olefinice, olefinele și aromatele, de obicei, fiind în proporție de circa 35% [4].

Avînd în vedere pe de o parte faptul că în prezent disponibilitățile de benzen în țara noastră sînt limitate, iar pe de altă parte că detergenți de foarte bună calitate se pot obține și de la alte hidrocarburi aromatice decît benzenul [1], (alchilbenzen, alchilnaftaline etc), de la început ne-am pus problema folosirii în reacție și a hidrocarburilor aromatice conținute în motorine fără a face o separare a lor de olefine.

Cum hidrocarburile parafinice practic nu se sulfonează în condițiile de sulfonare ale hidrocarburilor alchilarilice, ne-am propus a le elimina după sulfonare fie din sulfonatul acid, fie din sulfonatul neutralizat, și ca atare, astfel, să utilizăm o fracțiune largă de motorină de cracare din care să eliminăm ulterior nesulfonabilul, în felul acesta, procesul tehnologic s-ar simplifica mult, ceea ce ar micșora considerabil cuantumul investițiilor și prețul de revenire al produsului finit.

I. Incercări prliminare

Încercările preliminare au avut ca scop să stabilească:

— condițiile alchilării,

— condițiile de sulfonare, neutralizare și eliminare a nesulfonabilului,

— fracțiunea optimă de motorină.

Motorina brută folosită în încercări a fost o motorină de cracare termică cu următoarele caracteristici:

Densitate	0,960
Indice de refracție	1,4924
Indice de iod (Hanus)	34

Distilare Engler:

Inceput	180°C
10%	213
20%	224
30%	233
40%	242
50%	245
60%	255
70%	259
80%	290
85%	304

A. Condițiile alchilării. Problema alchilării hidrocarburilor aromate cu olefine superioare cu un număr de 10—15 atomi de carbon în moleculă este puțin lămurită în literatură. În general se recomandă aceeași catalizatori ca și pentru olefinele inferioare [5], respectiv clorura de aluminiu, triclorură de fier, fluorură de bor, acid sulfuric, acid fosforic, acid fluorhidric, clorura de aluminiu și acidul sulfuric fiind cei mai utilizați; noi am folosit clorura de aluminiu și acidul sulfuric, cercetările noastre îmbrățișînd două aspecte diferite ale problemei, primul, condensarea olefinelor din motorină cu aromatele proprii conținute, iar al doilea condensarea în exces de benzen.

Inițial, primele încercări s-au realizat pe întreaga fracțiune de motorină distilată (180...320°C), ulterior, în urma incercărilor efectuate în vederea stabilirii fracțiunii optime de motorină, s-a lucrat cu o fracțiune 180...260°C obținută pe o coloană cu 5 talere teoretice și reprezentînd aproximativ 55% în greutate față de motorina supusă distilării; caracteristicile fracțiunii sînt următoarele:

Densitate	0,955
Indice de refracție	1,4837
Indice iod (Hanus)	36

1. *Condensarea între olefinele și aromaticele conținute în motorină.* Încercările s-au efectuat atît cu clorura de aluminiu cît și cu acid sulfuric, urmărindu-se mersul reacției de alchilare prin variația indicilor de iod.

a) Catalizator de alchilare clorură de alumniu. S-a lucrat atît în sticlă cît și în metal (V_4A). În sticlă, s-a folosit un balon cu trei gîturi de 750 cm³ cu sistem de agitare (150 rot/min), etanșat spre a fi ferit de vaporii de apă din atmosferă. În metal s-a lucrat într-un autoclav de circa 2,5 litri capacitate cu sistem de agitare (150 rot/min) și posibilități de răcire și încălzire.

Clorura de aluminiu s-a folosit în proporție de circa 1/15 moli față de olefine conform indicațiilor de literatură pentru alchilarea benzenului cu tetramerul propilenei [6] intro-

ducîndu-se însă întreaga cantitate necesară de la început.

S-a variat temperatura de reacție și timpul de reacție urmărindu-se din oră în oră variația indicilor de iod (Hanus) pe probe decantate spre a se separa gudronul și spălate de trei ori cu o cantitate triplă de apă. La final, s-a cîntărit gudronul și s-a raportat în procente față de motorina introdusă.

Rezultatele încercările sînt arătate în tabela 1, fiecare serie de probe reprezentînd media aritmetică a trei determinări separate.

Din datele din tabela 1 rezultă:

— Alchilarea se poate realiza în prezența clorurii de aluminiu.

— Temperaturile mari favorizează creșterea cantității de gudroane și închiderea la culoare a produsului.

— Alchilarea prezintă un prag limită în jurul unui indice de iod de 15—16, datorită probabil sărăcirii în aromate a amestecului de reacție.

— Nu există diferență sensibilă între probele efectuate în sticlă și cele în vas de V_4A.

b) Catalizator de alchilare H_2SO_4. S-a lucrat în sticlă în aceeași instalație ca la punctul a). Concentrația acidului sulfuric și cantitatea s-au luat după datele indicate în literatură pentru alchilarea benzenului cu tetramerul propilenei. S-a variat numai temperatura de lucru și timpul de alchilare. Rezultatele sînt arătate în tabela 2.

Analizînd datele obținute rezultă:

— Alchilarea se poate realiza cu ajutorul acidului sulfuric de 98% concentrație, un timp mult mai scurt decît în cazul clorurii de aluminiu.

— Reacția necesită temperaturi scăzute; pentru a se realiza industrial, este necesară o instalație de răcire puternică.

— Pragul limită de alchilare este foarte apropiat de cel obținut în cazul alchilării cu $AlCl_3$.

— Produsele obținute sînt mult mai deschise la culoare decît în cazul clorurii de aluminiu.

2. *Condensare în exces de benzen.* Condensarea s-a efectuat în aceeași aparatură și aceleași condiții ca la punctul 1). Raportul benzen/motorină a fost de 0,65. Mersul reacției s-a urmărit prin variația indicilor de iod, determinat pe probe decantate și spălate, din care s-a eliminat benzenul prin distilare pînă la 140°C.

S-a verificat dacă în condițiile de determinare a indicelui de iod (Hanus) nu intervin erori, determinîndu-se indicii de iod pe probe paralele de motorină, motorină și benzen, și motorină, benzen și clorură de aluminiu, după ce s-a spălat produsul de trei ori cu apă și s-a eliminat benzenul pînă la 140°, obținînduse- aceiași indici de iod corespunzători proporției de motorină din amestecul inițial.

a) Catalizator de alchilare $AlCl_3$. Rezultatele încercărilor sînt concretizate în tabela 3. Fiecare serie de probe reprezintă media a trei determinări separate.

S-a determinat, de asemenea, randamentul de alchilare în produși cu pondere moleculară apropiată de dodecilbenzen, distilînd pe o coloană cu 5 talere teoretice produsul rezultat din alchilare, după ce s-a eliminat benzenul pînă la 140°C. S-a considerat fracțiune utilă, fracțiunea cu intervalul de fierbere 260...315° obținîndu-se un randament la distilare în această fracțiune de 35%.

Tabela 1

Condensarea între aromatele și olefinele conținute în motorină; cat. $Al Cl_3$

Nr. probei	Materialul vasului	g $Al Cl_3$ / 100g. mot.	T, °C	Variația ind. de iod în funcție de timpul de alchilare								Gudroane, %	Observații
				0 ore	1 oră	2 ore	3 ore	4 ore	5 ore	6 ore	7 ore		
I_1	sticlă	3	30...35	36	30	27	25	23	20	19	17	5	Produsul alchilat deschis la culoare
I_2	sticlă	3	60	36	27	24	22	19	17	16	15	12	Produsul alchilat închis la culoare
I_3	V_4A	3	30...35	36	29	27	24	22	21	19	16	4,5	Produsul alchilat deschis la culoare
I_4	V_4A	3	60	36	26	24	22	20	17	15	15	13	Produsul alchilat închis la culoare

Condensarea între aromatele și olefinele conținute în motorină; cat. H_2SO_4 *Tabela 2*

Nr. probei	Materialul vasului	cm^3 H_2SO_4 98% / 100 g. mot.	T, °C	Variația ind. de iod în funcție de timpul de alchilare, (ore)					Pierderi de motorină în gudroane, %	Observații
				0	1/2	1	1 1/2	2		
II_1	sticlă	7,5	25	36	15	14	13	13	14	Culoare foarte închisă
II_2	„	7,5	10	36	—	15	14	11	10	Culoare deschisă
II_3	„	7,5	5	36	24	21	17	15	5	Culoare foarte deschisă

Din datele din tabela 3 și din randamentele în fracțiunea 265—315 obținute la distilarea produsului alchilat, rezultă :

— Condensarea se poate realiza comod cu clorură de aluminiu.

— Produșii de alchilare sînt mult mai deschiși la culoare decît în cazul condensării fără benzen.

— Consumul de benzen este mai mic decît cel teoretic în cazul cînd toate olefinele s-ar condensa cu benzen, dacă se ține seama de pierderile inerente în încercările de laborator ; rezultă că o bună parte din olefine s-au condensat cu aromatele conținute în motorină deoarece probabilitatea formării produșilor polialchilați este mică în exces de aromate.

— Randamentul de alchilare este mult mai ridicat decît în cazul condensării cu aromatele proprii, probabil datorită excesului de aromate din amestec.

— Randamentul de 35% în fracțiune utilă (265...315°C), îl considerăm foarte satisfăcător din punct de vedere industrial.

Tabela 3

Condensare în exces de benzen ; cat. Al Cl_3 rap. benzen/mot. 0,65

Nr. probei	Materialul vasului	g. Al Cl_3 / 100 g. mot.	T, °C	Variația ind. de iod. în funcție de timpul de alchilare, (ore)								gudroane, față de motorină %	Benzen recuperat, %	Observații
				0	1	2	3	4	5	6	7			
III_1	sticlă	3	30...35	36	32	23	16,5	14	11,5	10	8	5	83	Deschis la culoare
III_2	V_4A	3	30...35	36	33	22	17	14	11	9	7	5	85	„

b) Catalizator de alchilare H_2SO_4. S-au făcut probe în aceleași condiții ca la punctul 1, *b* cu un raport benzen/motorină tot 0,65. A fost imposibil însă de urmărit reacția de alchilare, deoarece la spălare și neutralizare în vederea eliminării benzenului s-au obținut emulsii ce nu s-au putut sparge decît după circa 24—48 ore, ceea ce a condus la rezultate cu totul neconcordante.

Fără a urmări variația în timp a alchilării, s-au realizat mai multe probe de alchilare, ajungîndu-se la un indice de iod final de 7.

Deoarece produsul rezultat din alchilare nu este mai deschis la culoare ca în cazul folosirii clorurii de aluminiu, în procesul de spălare și neutralizare se obțin emulsii foarte greu de spart și totdeauna un strat intermediar care înglobează cantități mari de benzen, considerăm că din punct de vedere industrial, folosirea H_2SO_4 drept catalizator în cazul condensării cu benzen, este greoaie și nerentabilă.

B. Condițiile de sulfonare, neutralizare și eliminare a nesulfonabilului. Din datele de literatură rezultă că sulfonarea hidrocarburilor alchilaromate se poate face destul de ușor atît cu acid sulfuric monohidrat, cît și cu oleum de 20% sau anhidridă sulfurică [1]. Cu cît concentrația acidului este mai mică, cu atît temperatura de reacție trebuie să fie mai ridicată, timpul mai îndelungat, iar produsul sulfonat devine mai închis la culoare. Cantitatea de acid necesar sulfonării în cazul dodecilbenzenului variază de obicei între 1,25 părți (pentru oleum de 20%) și 1,66 părți (pentru acid sulfuric de 98%), față de cantitatea de produs alchilat supus sulfonării.

În tabela 4 se dau după Stüpel [7] condițiile de sulfonare pentru alchilbenzen.

Operațiile de sulfonare s-au executat în sticlă într-un balon de sulfonare cu 3 gîturi prevăzut cu agitare puternică, sistem de răcire și pîlnie de picurare, introducîndu-se acidul peste produsul de sulfonat.

Tabela 4 *)

Concentrația acid sulfuric	Cantitatea de acid pentru o parte alchilbenzen	Conținut SO_3 pentru o parte alchilbenzen	Temperatura maximă de sulfonare °C	Durata sulfonării ore
98% H_2SO_4	1,66	4,08	65	3
100% H_2SO_4	1,40	3,50	56	3
Oleum 20%	1,25	3,27	25	3

*) După Stüpel

Primele încercări de sulfonare s-au executat asupra unei fracțiuni 165—195/15 mm Hg de alchilaromate rezultate din condensarea în exces de benzen a motorinei în prezență de $AlCl_3$ (obținute ca la punctul *A*, 2, *a*), separate pe o coloană cu 5 talere teoretice, atît cu acid sulfuric de 98%, cît și cu oleum de 20%. Intrucît fracțiunea supusă sulfonării prezenta un indice de iod cuprins între 3—5, spre a se evita închiderea la culoare în procesul de sulfonare, s-a realizat înainte de sulfonare o rafinare cu 10% H_2SO_4 de 96%, sub agitare la temperatura de 40°C timp de 40 minute, eliminîndu-se apoi gudroanele acide.

Mersul reacției de sulfonare s-a controlat prin proba de solubilitate, picurînd trei picături de sulfonat într-o eprubetă cu apă, și observînd dacă proba este limpede.

Rezultatele încercărilor sînt arătate în tabela 5.

Privind datele din tabela 5 rezultă că proba V_5 este cea mai bună, obținîndu-se un sulfonat deschis la culoare.

Neutralizarea s-a realizat atît cu soluție de NaOH de 25% turnînd încet sub agitare și

răcire sulfonatul peste soluția alcalină, temperatura menținîndu-se sub 50°C, pînă la un pH = 8,5 sau cu carbonat de sodiu în pastă groasă pe kolergang [8].

Asupra probei V_5 neutralizate s-a determinat prin metoda extracției cu alcool și eter de petrol conținutul în nesulfonabile. Rezultatul mediu a două determinări a fost de 3,2% față de substanța uscată.

În vederea simplificării procesului tehnologic s-au făcut o serie de încercări sulfonînd întreaga fracțiune de produs alchilat după eliminarea benzenului neintrat în reacție, pornind de la observația că din sulfonatul acid după cîteva ore de decantare se separă cea mai mare parte de nesulfonabile. În acest scop, s-a variat cantitatea de acid sulfuric de concentrație 104,5% H_2SO_4 (respectiv oleum de 20%) față de cantitatea de motorină alchilată, urmărindu-se cantitatea de nesulfonabil separat la temperatura de 25 și 40°C, prin decantare după trei ore sau prin centrifugare. În acest mod, s-a realizat seria de determinări concretizate în tabela 6. Fiecare rezultat reprezintă media a trei determinări separate.

Din observarea rezultatelor putem conclude că :

— Metoda centrifugării la cald (40°) este cea mai comodă și mai eficace.

— Pentru cantitatea de 0,8 părți oleum față de o parte produs brut alchilat se obțin cele mai bune rezultate.

Spre a se verifica conținutul de nesulfonabil după separare prin cintrifugare, asupra probei VI_4 separată prin centrifugare s-a determinat prin extracție cu eter de petrol și alcool conținutul de nesulfonabil raportat la substanța uscată; s-a găsit un conținut de 4,2%.

Considerăm că industrial prin această metodă de eliminare a nesulfonabililor se vor obține rezultatele cele mai bune; în acest caz probabil că se va putea renunța la fracționarea în vid a produsului alchilat pe o coloană de mare eficacitate.

C. Determinarea fracțiunii de motorină. În acest scop s-a supus distilării motorina brută colectîndu-se o fracțiune largă 180...315°C prin distilare simplă, iar apoi pe o coloană de 5 talere teoretice s-au separat două fracțiuni : 180...260°C și 260...315°C.

Din cele trei fracțiuni s-au sintetizat ambele tipuri de detergenți prin condensarea în prezență de $AlCl_3$ a olefinelor cu aromatele proprii din motorină sau în execs de benzen (vezi punctele A 1, a și A 2 a), urmată de sulfonare cu oleum de 20% și eliminarea nesulfonabilului din sulfonatul acid și din produsul neutralizat din soluția alcoolică cu eter de petrol; toate probele obținute s-au adus la sec.

S-au determinat apoi în concentrație de $2,5^0/_{00}$ substanța activă, proprietățile superficial active ale produselor obținute, respectiv tensiunea superficială (stalagmometrul Traube) și indicele de spumă (Stiepel) pentru temperaturi de 20°C.

Rezultatele determinărilor sînt arătate în tabela 7.

Ținînd seama de faptul că în procesele de spălare, înmuiere etc, scăderea tensiunii superficiale are un rol foarte important, iar capacitatea de formare și menținerea spumei la detergenții menajeri în afară de rolul psihologic are

Tabela 5

Încercări de sulfonare asupra fracțiunii 165—195/15 mm Hg de alchilaril obținut prin condensarea în execs de benzen

Nr. probei	Concentrația H_2SO_4	Cantitatea de acid pentru o parte alchilaril	Temperatura de sulfonare °C	Durata sulfonării, ore	Observații
V_1	98%	1,6	60	4,1/2	Sulfonatul foarte închis la culoare (negru brun)
V_2	98%	1,8	60	3	Idem.
V_3	98%	2	60	2,1/2	Idem. Suspensii de gudron în produs acid diluat
V_4	oleum 20%	1,10	25	4	Sulfonat închis la culoare (brun)
V_5	oleum 20%	1,25	25	2	Idem (brun roșcat)
V_6	oleum 20%	1,4	25	2	Idem

Tabela 6

Eliminarea nesulfonabilului din produsul acid

Nr. probei	Părți oleum 20% față de o parte alchilat brut	Nes. separat față de produsul alchilat supus sulfonării %				Observații
		Decantare la 25°	Centrifug. la 25°	Decantare 40°	Centrifug. la 40°	
VI_1	0,5	46	48	48	49	Sulfonatul încălzit 3 ore la 40° se închide la culoare
VI_2	0,6	51	54	52	55	,,
VI_3	0,7	54	58	58	60	,,
VI_4	0,8	56	60	59	62	,,
VI_5	0,9	56	60	59	62	,,
VI_6	1,0	56	60	59	62	,,

Tabela 7

Valorile tensiunilor superficiale şi a indicilor de spumă pentru detergenţi de tip alchilarilsulfonici obţinuţi din diverse fracţiuni de motorină

Nr. probei	Funcţiunea de motorină din care a fost obţinut detergentul	Tip de condensare	Tens. sup. dine/cm	Ind. spumă Stiepel (1 min.)
VII_1	180—315	Olefine şi aromate conţinute în motorină	46	6
VII_2	180—315	In exces de benzen	42	8
VII_3	260—315	Olefine şi aromate conţinute în motorină	54	4
VII_4	260—315	In exces de benzen	48	5
VII_5	180—260	Olefine şi aromate conţinute în motorină	37	10
VII_6	180—260	In exces de benzen	32	14

şi un rol fizico-chimic bine stabilit, se poate considera că, cu cît soluţia unui detergent prezintă tensiune superficială mai scăzută şi un indice de spumă mai ridicat, cu atît detergentul este mai bun. Interpretînd rezultatele din tabela 7, rezultă că probele VII_5 şi VII_6 obţinute din fracţiunea de motorină 180—260 sînt cele mai bune, iar cele VII_3 şi VII_4 (fracţiunea 260—315) sînt cele mai slabe. Ca atare fracţiunea 260—315 trebuie înlăturată.

II. Tipuri de produse obţinute

A. Din încercările preliminare se vede că s-au obţinut două tipuri de produse de calitate cu proprietăţi superficiale apropiate (vezi tabela 7):

a) Tipul VII_5 rezultat din condensarea olefinelor cu aromatele conţinute în fracţiunea de motorină 180—260, urmată de sulfonare, eliminarea nesulfonabilului şi neutralizare.

b) Tipul VII_6 rezultat din condensarea olefinelor cu aromatele conţinute în fracţiunea de motorină 180—260 în exces de benzen, urmată de sulfonare, eliminarea nesulfonabilului şi centrifugarea.

Cercetările noastre au arătat că pentru obţinerea tipului VII_5, alchilarea se opreşte la un indice de iod în jurul lui 15 (vezi tabela 1 şi 2). Faptul acesta prezintă două dezavantaje importante:

— pierderi de olefine,

— închiderea puternică la culoare a produsului după sulfonare, dacă nu se face o rafinare cu acid sulfuric înainte de sulfonare cu eliminarea gudroanelor acide (vezi punctul I, B).

Spre a înlătura aceste dezavantaje consultînd un brevet recent [9] care obţine detergenţi de tip eter sulfataţi ai glicerinei cu proprietăţi asemănătoare cu alcolii graşi sulfataţi prin „tratarea olefinelor rezultate din cracarea unor hidrocarburi parafinice obţinute prin sinteza Fischer-Tropsch", ne-am gîndit să folosim olefinele neconsumate în procesul de alchilare transformîndu-le în eteri sulfaţi ai glicerinei. În felul acesta *am obţinut un nou detergent constituit dintr-un amestec de alchilarilsulfonaţi şi eteri sulfataţi ai glicerinei.*

B. Obţinerea detergentului de tip alchilarilsulfonic în amestec cu eteri sulfataţi ai glicerinei:

a) În acest scop, în primul rînd am căutat să verificăm brevetul care obţine *detergent de tip eteri sulfataţi ai glicerinei după schema:*

$$HO.CH_2-CH(OH)\cdot CH_2OH+2HO.SO_3H \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HSO_3-O-CH_2-CH(OH)\cdot CH_2.O.SO_3H+2H_2O$$

$$\ldots CH=CH\ldots+HSO_3-O-CH_2-CH(OH).CH_2.O.SO_3H+H_2O \longrightarrow \ldots CH-CH_2\ldots+H_2SO_4$$

$$\begin{array}{l} \\ O \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2.O.SO_3H \end{array}$$

Pentru aceasta am pornit de la octenă sintetizînd produsul în condiţiile brevetului; s-a obţinut un randament de 82% faţă de teoretic. Produsul purificat prin extracţie cu alcool în soluţie de $2{,}5^{\circ}/_{00}$ a dat o tensiune superficială de 31 dyne/cm, arătînd prin aceasta, că pentru lungimea catenei hidrocarborante este un agent de umezire foarte bun. Indicele de spumă Stiepel la 20°C după un minut este 16, ceea ce arată o mare uşurinţă de formare a spumei la rece. Determinări speciale de structură nu s-au făcut, în schimb deşi în condiţiile reacţiei credem că nu s-ar fi putut adiţiona acidul sulfuric la dubla legătură, spre a verifica dacă totuşi nu s-a format un detergent de tip alcool secundar sulfatat (Teepol) şi că într-adevăr s-a obţinut un eter al glicerinei sulfatat, s-a determinat glicerina intrată în reacţie prin analiza chimică a apelor de spălare, după turnarea pe ghiaţă a sulfonatului. Determinările analitice au arătat un consum de glicerină cu 18% mai mare decît cel teoretic, probabil din cauza unor erori experimentale, concluzia fiind însă limpede, în sensul că s-a format un eter al glicerinei sulfatat şi nu un sulfat al unui alcool superior.

b) *Sinteza produsului.* S-a pornit de la aceeaşi fracţiune de motorină 180—260. S-a realizat alchilarea aromatelor conţinute în motorină cu olefinele în prezenţa acidului sulfuric drept agent de alchilare în condiţiile arătate (tabela 2 proba II_3). S-a eliminat gudronul

acid și s-a controlat indicele de iod (indice iod = 14).

După aceasta într-un balon de sulfonare cu trei gîturi prevăzut cu sistem de agitare puternic și răcire s-au introdus :

22 g glicerină dinamit (99 %)
30 g H_2SO_4 98 % în timp de 30 min nedepășind temperatura de 25°C.
250 g oleum 20 % nedepășind temperatura de 30°C.
350 g produs alchilat nedepășind temperatura de 10...15° după reacție sub agitare 3 ore.

Sulfonatul s-a lăsat la decantare trei ore, după care s-a eliminat stratul superior de nesulfonabil. S-a neutralizat cu carbonat de sodiu și s-a eliminat restul de nesulfonabil prin tratare cu alcool și eter de petrol. Produsul s-a adus la sec pe baia de apă.

c) Caracteristicile produsului obținut sînt date în tabela 8.

C. Compararea unor proprietăți ale produșilor obținuți cu cele ale dodecilbenzensulfonatului de sodiu.

Deoarece deabia în ultimul timp s-a putut obține o probă de dodecilbenzen (proveniență firma Monsanto), nu putem prezenta decît numai unele date comparative.

Dodecilbenzenul s-a sulfonat cu 1,25 părți oleum de 20% și s-a neutralizat în condiții obișnuite, extrăgîndu-se apoi cu alcool substanța pură. S-au determinat în soluție de concentrație 2,5‰ tensiunea superficială și indicele de spumă pentru 20°C. În tabela 9 sînt date unele proprietăți ale dodecilbenzensulfonatului de sodiu.

În tabela 10 sînt date cîteva din proprietățile detergenților obținuți pornind de la motorina de cracare termică.

Din compararea datelor din tabelele 9 și 10 rezultă :

a) Proprietățile tipului VIII_1 sînt identice cu cele ale dodecilbenzensulfonatului de sodiu, probabil datorită unui efect sinergetic dintre cele două tipuri de detergenți în amestec.

b) Faptul că tipul VII_6 spumează ceva mai puțin la apă rece decît dodecilbenzenul, dovedește că ponderea moleculară medie este prea mare.

Considerăm că produsele pot fi simțitor îmbunătățite prin :

— Separarea fracțiunii utile de motorină pe o coloană de mai mare eficacitate.

— Îngustarea fracțiunii de motorină cu scopul de a se îmbogăți în produși cu pondere moleculară mai mică.

Tabela 8

Nr. crt.	Tipul produsului	Consistența	Culoarea			Tensiunea superficială dine/cm (sol. 2,5 ‰, 20 °C)	Spuma Stiepel (sol 2,5‰, 20°C)
			Solid	Sol. 20%	Sol. 1%		
VIII_1	Alchilaril sulfonat în amestec cu eteri ai glicerinei	Solid la temperatura camerei	brun deschis	galben pai	incolor	29	17

Tabela 9

Nr. probei	Tipul produsului	Culoare			Tensiunea superficială dine/cm (sol 2,5‰, 20 °C	Spumă Stiepel după 1/min (sol 2,5‰, 20 °C
		Solid	Sol. 20%	Sol 1%		
IX_1	Dodecilbenzensulfonat (Monsanto)	brun foarte deschis	galben deschis	incolor	30	18

Tabela 10

Nr. probei	Tipul produsului	Culoare			Tensiune superficială dine/cm (sol 2,5‰, 20 °C	Spumă Stiepel după 1 min (sol 2,5‰, 20 °C
		Solid	Sol. 20%	Sol. 1%		
VII_5	Alchilaril sulfonat prin condensarea olefinelor cu aromatele din motorină	brun	brun roșcat	slab gălbui	37	10
VII_6	Alchilaril sulfonat prin condensarea olefinelor cu aromate în exces de benzen	brun deschis	galben roșcat	incolor	32	14
VIII_1	Alchilaril sulfonat în amestec cu eteri ai glicerinei	brun foarte deschis	galben deschis	incolor	29	17

— Folosirea în amestecul de alchilare şi a unei fracţiuni mai uşoare provenite din benzină de cracare.

— Adaos de mici cantităţi de detergenţi puternic spumanţi la apă rece, de exemplu dibutilnaftalinsulfonat de sodiu (Penetrol), monogliceride sulfatate ale acizilor naftenici sau ale acizilor graşi sintetici etc.

Concluzii definitive nu se pot trage decît în funcţie şi de alte date suplimentare (variaţia proprietăţilor superficiale cu concentraţia şi temperatura, puterea de spălare, rezistenţă la acizi şi baze, ape dure, etc) şi de considerente tehnico-economice; rezultatul final al cercetărilor va arăta linia de urmat.

În concluzie, din rezultatul cercetărilor întreprinse pînă în prezent se vede limpede că motorina de cracare termică poate fi o sursă importantă de materie primă pentru obţinerea unor detergenţi de calitate.

Cercetările de labotaror care se continuă precum şi încercările semiindustriale de la fabrica chimică Timişoara vor arăta în funcţie de considerentele tehnico-economice, calea cea mai bună de urmat pentru trecerea lor în producţie industrială.

Bibliografie:

[1] *Schwartz, Perry*: Surface active agents, 1949, Ed. Rusă. 1953.

[2] *Marcus J.*: Detergenţi sintetici, Revista de Chimie nr. 9, 1955.

[3] * * *: Academia R.P.R. Probleme moderne de tehnologie chimică, seria tehnică, nr. 40, 1955, p. 70—71.

[4] *Debie N. C.*: Chimia petrolului, Ed. Tehnică, 1951, v. II.

[5] * * *: J. Am. Chem. Soc. 58, 1056, 1956; 58, 919, 1936.

[6] * * *: Ing. Eng. Chem. 46, nr. 2, 1954, p. 248—254.

[7] * * *: Soap Parf. Cosm., London, 25 1952.

[8] *Anastasiu St.*: Proces tehnologic ICECHIM, monogliceride sulfatate 1955, lucrare nepublicată.

[9] * * *: Brevet german 5859454/15 dec. 1952 — Henkel.

Lucrare înregistrată la Oficiul de Stat pentru Standarde şi Invenţii sub nr. 404563 din 28. IV. 1956.

★

МОЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА ТИПА АЛКИЛ-АРИЛСУЛЬФОНАТОВ, ИСХОДЯ ОТ ГАЗ-ОЙЛЯ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Резюме

Описываются предварительные результаты лабораторных исследований по вопросу получения моющих веществ „алкиларилсульфоного“ типа, исходя от широких фракций крекингового газ-ойля из нефти. Далее приводится новое моющее вещество типа „смесь алкиларилсульфонатов и сульфатированных эфиров глицерина“, а также некоторые свойства полученных моющих веществ, в сравнении с додецилсульфонатом натрия.

★

ALKYLARYLSULFONATE - REINIGUNGSMITTEL AUSGEHEND VOM TERMISCH GESPALTENEM GASOEL

Es werden die Präliminarergebnisse der Laboruntersuchungen bezüglich der Gewinnung der Alkylarylsulfonate beschrieben, wobei der Verfasser von der durch Spaltung des Rohöles erhaltenen breiten Gasölfraktion ausgeht.

Es wird ein neues Reinigungsmittel auf Grund von sulfonierten Glycerinäther und Alkylarylsulfonaten, so wie einige Eigenschaften dieser Reinigungsmittel im Vergleich mit Natriumdodecilsulfonat näher beschrieben.

CARBOXIMETILCELULOZA

Ing. G. KIRMAER

Folosirea celulozei în industria chimică în scopul producerii de mase plastice, lacuri, filme, fibre artificiale, explozivi, etc este bine cunoscută, fiind totodată într-o permanentă dezvolvoltare, în special în domeniul fibrelor artificiale.

O ramură mai tînără a industriei chimice care pornește tot de la celuloză este obținerea numeroșilor eteri celulozici, ca de exemplu: metilceluloza, etilceluloza, metiletilceluloza, hidroxietilceluloza, metilhidroxietilceluloza, etilhidroxietilceluloza, carboximetilceluloza, benzilceluloza, etc. Eterii celulozici prezintă o foarte mare diversitate de tipuri comerciale, căci în afară de diferențele de constituție, mai intervin diferențe datorită gradului de substituție al grupelor hidroxilice ale celulozei, gradului de polimerizare al celulozei, concentrației în substanță activă a produsului realizat, etc.

Aplicațiile eterilor celulozici se bazează pe următoarele proprietăți:

— solubilitatea lor în apă sau soluții alcaline,

— viscozității soluțiilor lor,

— aptitudinilor lor peliculogene,

— capacității de a produce scăderea tensiunii superficiale.

Datorită acestor proprietăți eterii celulozici sînt folosiți pentru înlocuirea în numeroase domenii a produșilor naturali de tipul amidonului, cazeinei, cleiurilor animale sau vegetale, etc.

Ținînd seama de constituția sa (trei grupe hidroxilice pentru fiecare element glucozidic), celuloza ar trebui să fie solubilă în apă. Prezența a numeroase legături de hidrogen are drept rezultat insolubilitatea totală a celulozei în apă.

Prin eterificare, deși se introduc grupe metil, etil, hidrofobe, solubilitatea crește datorită dezorganizării edificiului macromolecular. Dacă gradul de eterificare este redus, eterul rezultat se va umfla puternic în apă, fără a se dizolva însă. Produsul va fi solubil în soluții alcaline care porvoacă o umflare foarte puternică.

Prin măsurarea gradului de substituție, solubilitatea în apă devine din ce în ce mai pronunțată, ajungîndu-se la o solubilitate totală, solubilitatea în alcaline menținîndu-se însă totodată.

Dacă se continuă creșterea gradului de substituție, scăderea numărului de grupe hidroxilice libere se face din ce în ce mai resimțită, iar eterul devine insolubil în apă și solubil în solvenți organici. Astfel, o celuloză puternic etilată se dizolvă în cloroform.

Facem abstracție de eterii celulozici care chiar pentru un grad redus de substituție sînt insolubili în apă și solubili în solvenți organici, cum este cazul pentru benzilceluloză.

Cele arătate mai sus sînt valabile pentru eterii celulozici neionogeni. Pentru eterii celulozici care se ionizează, de tipul carboximetilcelulozei, radicalul care se introduce fiind el însuși hidrofil, oricît se mărește gradul de substituție, nu se ajunge la produși insolubili în apă și solubili în solvenți organici.

Gradul de polimerizare influențează și el solubilitatea eterilor celulozici, însă într-o măsură mult mai redusă decît gradul de substituție.

Fabricarea carboximetilcelulozei necesită folosirea de chimicale mai ușor accesibile și mai ieftine (acid monocloracetic, hidroxid de sodiu, celuloză) decît pentru obținerea eterilor de celuloză neionogeni. Reacțiile decurg cu randamente foarte bune, în condiții normale de temperaturi și presiune. Realizarea instalațiilor nu prezintă dificultăți importante. Domeniile de folosire ale carboximetilcelulozei sînt foarte numeroase și rezultatele obținute favorabile.

Acestea sînt motivele care ne fac să ne ocupăm în cele ce urmează numai de carboximetilceluloza în scopul de a atrage atenția asupra interesului pe care fabricarea sa industrială l-ar prezenta.

Carboximetilceluloza poate fi considerată ca eterul format prin condensarea a doi alcooli: celuloza și acidul glicolic $HO — CH_2 — COOH$.

In cele ce urmează vom folosi pentru carboximetilceluloză simbolul C.M.C.

Procedeele de obținere a C.M.C.

C.M.C. se obține prin reacția acidului monocloracetic sau a sării de sodiu a acidului monocloracetic cu celuloza activată prin tratare cu hidroxid de sodiu (alcaliceluloză).

$$Cel\ ONa + ClCH_2COONa \rightarrow Cel\ O\ CH_2COONa + NaCl.$$

A. *Metoda discontinuă.* Se obține alcaliceluloza tratînd celuloza bisulfit de rășinoase sau foioase cu soluție NaOH 18% timp de $1\ ^1/_2$ — 2 ore la 18...20°C. Surplusul de NaOH se scurge, iar alcaliceluloza se stoarce folosind un grad de presare de 2,5...2,7. Foile sînt desfibrate în prima fază în mod grosolan, iar apoi în

a doua fază, prin folosirea unui desfibrator continuu, măcinate extrem de fin. Alcaliceluloza se introduce într-un malaxor cu cămașă dublă în care se adaugă și monocloracetatul de sodiu sub formă uscată. Temperatura se menține între 35...45°C. După două ore reacția este terminată în proporție de 60 — 70%. Șarja este descărcată într-un tambur rotativ, unde este menținută pînă la terminarea completă a reacției. Excesul de NaOH se neutralizează adăugînd $NaHCO_3$.

Produsul este măcinat pentru a obține granulația dorită. El conține cca 33 — 35% C.M.C., cca 35% apă, iar restul consistă din săruri în special NaCl, $NaHCO_3$, Na_2CO_3.

B. *Metoda continuă.* In metoda continuă se folosește fie: a) rulouri de celuloză linters, fie b) celuloză bisulfit albită sub formă de puf.

a). Rulourile de celuloză cu o grosime de cca 1 mm sînt tratate cu HCl 16% la 70 ... 80°C timp de 60 secunde în vederea depolimerizării. Se îndepărtează prin presare excesul de acid, se spală de trei ori și se usucă pînă la un conținut de umiditate de cca 10 — 25%.

Celuloza depolimerizată se tratează cu soluție de NaOH și apoi imediat cu soluție de Cl—CH_2—COOH. Foile traversează o zonă de maturație, unde sînt menținute cca 4 minute la 100°C. Excesul de NaOH se neutralizează cu CO_2. Insfîrșit, foile se usucă și se macină.

b). Celuloza sub formă de puf se tratează într-un aparat de reacție rotativ prevăzut cu trei zone (lungime cca 6 m, diametru cca 1,2m). In prima zonă are loc reacția cu sol. NaOH 35%, în a două zonă reacția cu soluție de Cl—CH_2COOH 78%, iar în a treia zonă terminarea reacției. Durata totală este de trei ore, cîte o oră în fiecare zonă. Temperatura se menține între 35 ... 40°C.

Produsul se descarcă cu cca 40% umiditate. C.M.C. formată se lasă să matureze 6 — 8 ore. Temperatura se ridică spontan pînă la 50 ... 55°C.

C.M.C. se usucă pînă la un conținut de umiditate de 5 — 6%.

Consumurile de celuloză și chimicale sînt arătate în tabela 1.

Tabela 1

Consumul de materii prime și chimicale pentru producerea C.M.C.

	In tone, pe tonă de C.M.C. 68% cu umiditate 5%
Celuloză puf (5% umiditate)	0,578
Acid monocloracetic anhidru	0,290
NaOH	0,256
Apă de diluție	0,412
	1,536

In funcție de domeniile de folosire, C.M.C. se fabrică cu un grad de substituție cuprins între 0,4 — 0,9 în general 0,5.

Domeniile de folosire ale C.M.C.

Domeniile de folosire ale C.M.C. sînt extrem de variate, așa după cum rezultă din enumerarea, incompletă, de mai jos:

— noroiuri de foraj,

— îngroșători pentru insecticide și fungicide,

— stabilizatori pentru vopsele pe bază de latexuri,

— strat de protecție care acoperă ambalajele de carton,

— produse alimentare și farmaceutice,

— îngroșător pentru paste de imprimat,

— detergenți,

— înlocuitor al amidonului pentru încleiatul urzelilor și apretul țesăturilor.

Vom spune cîteva cuvinte despre principalele aplicații.

C.M.C. adăugată în proporție de 1% în noroiurile de forat, le mărește viscozitatea și stabilitatea.

Folosite în amestec cu insecticide și fungicide, după evaporarea solventului, formează un film foarte subțire pe frunze și mărește durata eficacității produselor folosite.

C.M.C. se folosește în amestec cu detergenții sintetici și cu săpunurile. Aceasta se datorește faptului că după ce au fost dizolvate, murdăriile au tendința de a se depune din nou pe țesături, care capătă astfel, după un număr mai mare de spălări, o nuanță neplăcută. Acest fenomen este special de accentuat în cazul folosirii detergenților sintetici și anulează astfel o parte din avantajele pe care aceștia le prezintă comparativ cu săpunurile. C.M.C. posedă proprietatea prețioasă de a menține în suspensie agenții de murdărire.

Cea mai valoroasă aplicație a C.M.C., pentru condițiile specifice ale țării noastre, este înlocuirea totală a amidonului la încleierea urzelilor de bumbac.

Avantajele acestei înlocuiri sînt următoarele:

— Economisirea a cca 1800 tone amidon care sînt sustrase domeniului alimentar și a căror procurare se face foarte greu de către industria textilă.

— Renunțarea la produsele auxiliare necesare în cazul folosirii amidonului: produse de scindare, produse de plastifiere (seu).

— Economii la prepararea pastelor de încleiat şi la descleierea ţesăturilor. Atît dizolvarea cît şi descleierea se fac la rece.

— Rezultate superioare din punct de vedere al numărului de ruperi în timpul ţesutului.

* * *

Şarje semiindustriale de C.M.C. au fost obţinute în cadrul Institutului de Cercetări petrolifere de la Cîmpina pornind de la celuloză. In cadrul Institutului de Cercetări al M.I.U. s-au obţinut şarje de C.M.C. la scară pilot folosind alcalicelulozа filaturei de viscoză Viscofil.

Şarjele semiindustriale au fost în repetate rînduri experimentate de către Institutul de Cercetări Textile, pentru încleierea urzelilor de bumbac. Experimentarea a fost condusă pînă la operaţiile de ţesut şi finisat, iar rezultatele s-au dovedit bune, permiţînd a sconta înlocuirea cu succes a amidonului prin C.M.C.

Pentru economia ţării noastre prezintă un deosebit interes trecerea la fabricarea C.M.C. pe scară industrială. In acest scop există capacitate de producţie instalată pentru obţinerea alcalicelulozei. Dificultăţile de producţie şi utilizarea fiind rezolvată — singura problemă de care depinde posibilitatea de înlocuire a amidonului şi diverse alte aplicaţii este fabricarea la un preţ convenabil al acidului monocloracetic.

Bibliografie:

[1] *Jullander I.*: Eterii celulozici solubili în apă. Chimie et Industrie, 1954, martie, pag. 286—289.
[2] *Haller R., Nadleck W., Smith E.*: Carboximetilceluloza, Chimie et Industire 1953, septembrie, pag. 406—415.

★

КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА

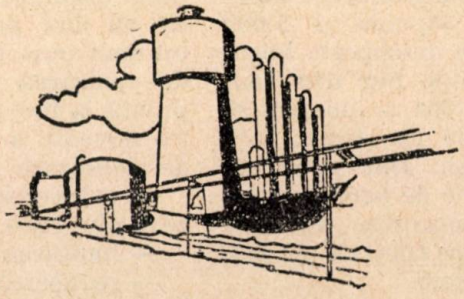
Резюме

В статье описываются свойства карбоксиметилцеллюлозы, благодаря которым данное вещество имеет весьма разнообразные области применения. Вкратце приводятся методы его изготовления, а также и виды использования.

★

DIE CARBOXYMETHYLCELLULOSE

In diesem Artikel werden die Eigenschaften der Carboxymethylcellulose gezeigt, die äusserst verschiedene Verwendungsarten ermöglichen. Es werden genauest die Erzeugungsmethoden der Carboxymethylcellulose, wie auch deren Verwendungsgebiete beschrieben.



LIPSA MONDIALĂ A SULFULUI

Chim. S. A. BANCIU

Cercurile de specialitate din occident au dat un semnal de alarmă: acum cînd cererile industriale de sulf și acid sulfuric sînt tot mai mari, zăcămintele de sulf merg spre rapidă epuizare. De aceea, revistele de chimie din străinătate dezbat, în ultima vreme, cu mult interes această importantă problemă.

Dar lipsa de sulf, care este și principala bază de fabricare a acidului sulfuric — ambii produși de bază și în industria de pace și de război — este de natură să intereseze pe tehnicienii și economiștii de pretutindeni, de aceea în cele de mai jos, vom reda cîteva aspecte asupra situației mondiale a sulfului și acidului sulfuric.

Sulful, pe lîngă întrebuințările lui directe, în special în industria cauciucului, fabricarea de chimicale, insecticide și fungicide, este principala materie primă pentru fabricarea acidului sulfuric, care absoarbe anual 3/4 din producția mondială a sulfului. Ori, acest acid rămîne mereu ca cel mai important dintre toți produșii industriei chimice, fiind materia cu cea mai largă întrebuințare nu numai în industria chimică propriu-zisă unde este indispensabil, ci și în cele mai variate sectoare ale altor industrii: îngrășăminte agricole, explozivi, rafinarea petrolului, textile sintetice, coloranți, metalurgie, materii plastice, produse farmaceutice, etc.

De aceea, producția de acid sulfuric a unei țări, a rămas și astăzi ca un fel de barometru al gradului de dezvoltare al industriei acelei țări, un barometru al prosperității sale economice. Țările înapoiate, care intră în faza de industrializare, încep cu construirea de fabrici de acid sulfuric.

Iată dece, alarma dată în legătură cu epuizarea rapidă a zăcămintelor de sulf, lovește în plin cele mai diferite industrii unde sulful, fie ca atare, fie ca principalul său derivat, acidul sulfuric, a devenit indispensabil.

* * *

Pînă în primii ani ai secolului nostru Italia (Sicilia) avea monopolul producției de sulf în lume. În anul 1900 încă, ea a produs 526 000 tone ce reprezentau 96,3% din producția mondială, față de 14 000 tone Japonia și 3 000 tone SUA. În anul 1903 s-au descoperit bogatele zăcăminte de sulf aproape pur din Luiziana (SUA) care din anul 1904 a început să exporte sulf cu prețul de 65 lire tona, față de 100 lire tona cel italian. Dar producătorii din SUA au căzut repede de acord cu cei din Italia să nu se mai concureze între ei și au încheiat un prim cartel pe timp de 12 ani, acel faimos „Consortio Soltifero".

Dar 6 ani mai tîrziu (1912) Luiziana — care adaptînd metoda modernă de extracție a sulfului, FRASH, bazată pe fuziunea sulfului în zăcămînt cu ajutorul vaporilor de apă supraîncălziți — a produs 775 000 tone față de 377 000 tone Italia și 53 000 tone Japonia. De atunci, producția Italiei unde după două milenii de exploatare (se exploatează încă de pe vremea romanilor) a dus la epuizarea zăcămintelor superficiale și ea nu a mai putut nici odată se se mai țină de cea a Luizianiei, care a devenit noua monopolistă.

În ultimele două decenii, cererile de sulf au devenit tot mai mari. Creșterea rapidă a producției de cauciuc, stimulată de avîntul automobilismului, care absoarbe pentru vulcanizare cantități tot mai mari de sulf, apariția de noi industrii consumatoare de sulf, fabrici de insecticide și funcigide, creșterea masivă a producției de sulfură de carbon și nevoile tot mai mari de acid sulfuric au dus la o creștere masivă a producției de sulf. Ea a ajuns la 3,3 milioane tone în 1938 și 5,9 milioane tone în 1950. Această producție mărită s-a realizat — în ciuda faptului că în această perioadă producția de sulf a scăzut în Norvegia cu 17%, în Italia cu 50%, în Japonia cu 61% — forțînd producția din Luiziana și Texas (SUA). Participația Italiei la producția mondială a ajuns abia 3% în anul 1950. Astfel, în 50 de ani — între 1900 și 1950 — producția mondială de sulf a crescut aproape de 11 ori — de la 545 000 tone la 5 860 000 tone.

Dar zăcămintele americane sînt și ele limitate. Studiate de specialiști, s-a calculat că ele nu mai pot acoperi nevoile interne decît cel mult pînă în anul 1970. Astfel, alarma dată de epuizarea acestor zăcăminte care a fost privită la început cu neîncredere și nervozitate s-a dovedit a fi foarte serioasă cînd „Oficiul de mobilizare industrială" a hotărît:

— reducerea producției de sulf la nivelul celei din 1950;

— limitarea întrebuințării sulfului;

— reducerea și controlul exportului;

— necesitatea folosirii sulfurilor metalice în fabricarea acidului sulfuric;

— recuperarea acidului sulfuric rezidual.

Aşadar, zăcămintele de sulf ale Siciliei au ajuns la epuizare după 2 000 de ani de producţie şi două secole de exploatare masivă, iar imensele zăcăminte ale Statelor Unite sînt în faţa secătuirii după o jumătate de secol de exploatare.

Nevoile de sulf şi acid sulfuric sînt astăzi atît de presante în toate industriile şi în toate ţările, încît epuizarea zăcămintelor de sulf nativ trebuie să ducă la dezvoltarea masivă şi rapidă a producţiei de sulf şi acid sulfuric din sursele sărace în sulf. Iată o scurtă trecere în revistă a acestor surse:

Piritele (FeS_2). Încă de la mijlocul secolului trecut, cînd nevoile de acid sulfuric începuseră să crească, conducătorii Siciliei voind să profite la maximum de situaţia de monopol pe care o avea producţia lor de sulf, au luat măsura de a scumpi brusc preţul acestuia cu 280%, fapt care a dus la exploatarea piritelor din ce în ce mai intensă. Spre deosebire de sulful necombinat care se găseşte numai în cîteva regiuni pe glob în cantităţi mari (Sicilia Japonia, Luiziana, Texas, etc), zăcămintele de pirită sînt răspîndite în multe ţări şi în special în Spania, Japonia, URSS, Norvegia, Italia, Portugalia, Gremania, Cipru, Jugoslavia, etc.

Piritele au compoziţia chimică: 45—50% sulf, 38—45% fier, 4—5% arsen, cupru, plumb, zinc, siliciu.

Prin prăjirea piritelor se obţine un gaz cu un conţinut de 7,7% SO_2 restul fiind 8,7% şi 83,6% N_2). Anhidrida sulfuroasă se poate reduce şi la sulf nativ după reacţia:

$$SO_2 + 2CO \rightarrow 2CO_2 + S$$

dar, este mult mai economic ca aceasta să fie oxidată mai departe la SO_3 şi folosită astfel la fabricarea acidului sulfuric.

Producţia de pirită a crescut la început rapid ajungînd la 4 milioane tone în anul 1900, 6,2 milioane tone în 1929, 11 milioane tone în 1938 şi apoi 9,4 milioane tone în 1950.

Aşadar, alarma dată de secătuirea zăcămintelor de sulf este mărită şi mai mult prin scăderea producţiei de pirită.

Calculînd sulful conţinut în piritele exploatate în anul 1950 constatăm că el reprezintă 4 000 000 tone faţă de 5 900 000 tone sulf nativ produs direct. Scăzînd din sulful produs direct cam un sfert care se întrebuinţează ca atare, *piritele au ajuns să participe la fabricarea acidului sulfuric în proporţie aproximativă egală cu sulful curat.* Inconvenientul este însă de altă natură. Zăcămintele de pirită nu sînt nici ele suficiente, pentru a suplini lipsa acidului sulfuric provocată de scăderea zăcămintelor de sulf. Am văzut că la compoziţia chimică a piritelor se găseşte şi un conţinut important de

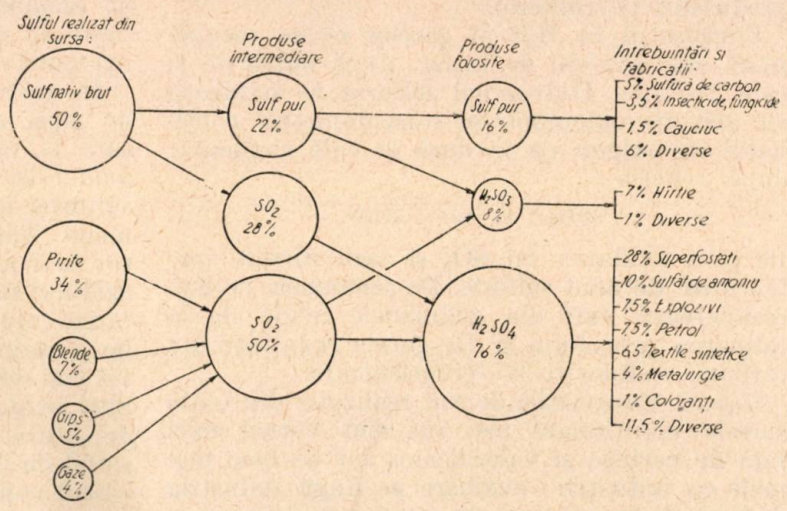


Fig. 1. Repartizarea producţiei mondiale de sulf (prelucrată după datele anului 1950).

1—producţia mondială de sulf din toate sursele = aproximativ 12 milioane tone; *2*—producţia de acid sulfuric = aproximativ 24 milioane tone; *3*—1% reprezintă un conţinut de aproximativ 120 000 tone sulf.

fier. După prăjirea piritelor pentru obţinerea anhidridei sulfuroase, rămîne un reziduu cu un conţinut de 60% fier, care este o excelentă materie primă pentru industria siderurgică. Astfel, costul acidului sulfuric din pirită se iefteneşte prin valorificarea acestui produs, sau mai exact, costul fierului produs din această materie primă se iefteneşte prin valorificarea sulfului conţinut în pirită.

Insuficienţa producţiei de sulf a dus la valorificarea lui şi din alte sulfuri metalice şi în special din blende.

Blenda (sulfura de zinc) se foloseşte şi ea atît la extragerea zincului, cît şi la fabricarea acidului sulfuric. Conţinutul în sulf al acestui mineral este ceva mai sărac: 25—35% faţă de 50% zinc, restul fiind cadmiu, arsen, staniu, nichel, cobalt, etc. Şi de la blende după prăjire se obţine SO_2 care se valorifică mai departe ca acid sulfuric, iar reziduul ce rămîne este materia de bază pentru extragerea zincului.

Participarea blendei la producţia mondială de acid sulfuric este deabia 7% şi sînt puţine speranţe ca ea să fie mărită sensibil căci producţia acestui minereu a devenit şi ea aproape constantă. Zăcămintele mari de blende se găsesc în URSS, SUA, Austria şi Germania.

Recuperarea sulfului din alte surse. Cererile tot mai mari de acid sulfuric au făcut pe cercetători să-şi îndrepte atenţia şi spre alte surse cu un conţinut mai mic de sulf şi care se găsesc în cantităţi şi mai reduse pe glob.

1. De exemplu, bioxidul de sulf rezultat din prăjirea altor sulfuri metalice: galenă (PbS), calcosină (Cu_2S), calcopirită ($CuFeS_2$), stibină

(Sb_2S_3) etc. (Gazele sărace din metalurgia neferoasă).

2. Hidrogenul sulfurat conținut în gazele industriale (gazele naturale, gazele rezultate la distilarea cărbunelui și cele de la cracarea produselor petrolifere).

Conținutul în H_2S al gazelor ce se recuperează este extrem de variat, după sursa de la care provine. Hidrogenul sulfurat se oxidează cu aer, fie calculîndu-se stoechiometric conținutul în oxigen ca să ducă la sulf elementar după reacția:

$$2SH_2 + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$$

fie prin oxidarea lui SO_2 și apoi dirijat spre fabricare de acid sulfuric. De asemenea, se mai recuperează sulf din gudroanele acide de la rafinarea petrolului și din gazele rezultate din cărbunii — folosiți la termocentrale.

Gipsul. Cantitățile de sulf realizate din toate sursele menționate mai sus sînt totuși mici față de cerințe și valorificarea lor se face mai mult ca industrii auxiliare pe lîngă industria de bază de la care provin aceste gaze, de aceea *cercetările merg tot mai mult spre sulfații naturali și în special cei de calciu care sînt cei mai răspîndiți în natură*: *anhidritul* ($CaSO_4$) cu un conținut de sulf de 23,5% și *gipsul* ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, cu un conținut de 18% sulf).

Anhidrit să găsește în cantități mari în Polonia, U.R.S.S., Germania, Franța, SUA, Anglia, etc iar zăcăminte de gips se găsesc în cantități și mai mari în aproape toate țările și evident și în țara noastră. De altfel, în cele de mai jos, folosind expresia gips înțelegem și anhidritul căci între ele nu este diferență decît de hidratare.

Dacă gipsul se cunoaște încă din antichitate cînd era folosit la obținerea ipsosului, *astăzi el este sursa de acid sulfuric de care se leagă mari speranțe, deoarece din zăcămintele mondiale totale de sulf, gipsul reprezintă* 95%. Incercările de laborator de a se obține acid sulfuric din gips datează încă din anul 1847, însă atunci industria chimică era la începutul ei, iar cererile de acid sulfuric erau prea mici pentru a se putea face instalațiile costisitoare ce reclamau mai ales în comparație cu cele pe bază de sulf pur. Nevoile de H_2SO_4 cresc însă odată cu dezvoltarea industriei — la care acest acid participă activ — dar prima încercare de a realiza industrial acid sulfuric din gips din 1913 eșuează. O problemă ce se punea era de a se valorifica subprodușii pentru a se putea face această metodă rentabilă din punct de vedere economic. Era necesar ca alături de acid sulfuric să se obțin și ciment. Amestecînd gipsul cu argilă și praf de cărbune la cald, alumina din argilă favoriza descompunerea gipsului, iar carbonul transforma o parte din gips în CaS, iar acesta acționa apoi asupra gipsului după reacția:

$$3CaSO_4 + CaS \rightarrow 4CaO + 4SO_2$$

In cursul primului război mondial cînd problema prețului cade pe planul al doilea, Germania prinsă în blocada aliaților era nevoită să-și rezolve lipsa de acid sulfric folosind gipsul indigen așa cum reușise să-și satisfacă nevoile de amoniac și acid azotic folosind azotul atmosferic. Abia în 1916 sepune în funcțiune prima uzină de acest fel la Leverkusen (IGF).

In metoda realizată se folosea un amestec de gips, alumină, praf de cărbune și silice, care la prăjire degaja SO_2 gaz, ce era apoi oxidat la SO_3 și pe urmă transformat în acid sulfuric, iar în plus rezulta un clincher de ciment. Țările sărace în sulf și pirită folosesc tot mai mult această nouă sursă în fabricarea acidului sulfuric. In Anglia, Franța și Germania, țări în care nevoile de sulf sînt acoperite prin surse indigene în proporție de sub 25% se pune accentul tot mai serios pe mărirea acestui fel de instalații. Sînt evident, încă inconveniente și mai ales de ordin economic-financiar căci costul unei astfel de instalații este de 5 ori mai mare decît costul construirii unei uzine de aceeași capacitate în care fabricarea acidului sulfuric se face din sulf pur. Chiar prețul *unei tone* de acid sulfuric produs din sulf dacă este socotită 1, a celei produse prin pirită este 2, iar a celei din gips este 3,3. Totuși această metodă este socotită necesară deoarece se folosește materia primă indigenă, se obține ca subprodus ciment și este recomandabilă din motive autarhice și strategice.

* * *

Așadar, participarea diferitelor materii prime la fabricarea acidului sulfuric este diferită de la o țară la alta. Luînd în considerare datele din 1950 constatăm că în SUA sulful nativ participă cu 80%, pirita cu 10%, blenda cu 5%, iar gipsul cu 3% și gazele industriale cu 2%. In Franța sulful curat folosit reprezintă abia 20% față de 67% pirită, 5% blendă, 5% gips. In Anglia 62% sulf, 15% pirită, 11,4% gaze, 6,4% blende, 4,3% anhidridă. In Germania la fabricarea acidului sulfuric se folosesc 80% pirită, 10% blende, restul recuperare de gaze, iar sulful pur nu se folosește decît în produsele unde este cerut ca atare.

Dar în ultimul sfert de veac cererile de acid acid sulfuric devenind tot mai mari, a fost necesară construirea de numeroase fabrici noi, *realizîndu-se prin aceasta nu numai o mărire a producției, ci și o modernizare a instalațiilor.*

S-a trecut de la procedeul învechit al camerelor de plumb care este utilizat de mai bine de două secole, la procedeul modern de contact care dînd acid sulfuric mai concentrat și mai pur, s-a impus an de an. Astfel, numai în 10 ani (între 1937 și 1947) fabricația acidului sulfuric prin metoda de contact a crescut de la 47% la 69%, în vreme ce producția celui prin metoda de camere a scăzut corespunzător (de la 53% la 31%).

* * *

Socotind în ansamblu producția mondială de sulf, constatăm că ea a marcat modificări importante a structurii, chiar între anii 1938—1950 deci înainte de alarma dată. Această situație reiese și din tabela 1.

Tabela 1

Producția mondială de sulf

Proveniența sulfului extras	1938		1950	
	Mii one	%	Mii tone	%
Din zăcămintele în care se găsește ca atare . . .	3270	40	5867	50
Din pirite	4700	57	4000	34
Din alte surse (blende, gips, gaze)	230	3	1833	16
Total	8200	100	11700	100

In fabricarea acidului sulfuric, așa cum s-a arătat mai sus au fost folosite surse diferite. Sulful pur nu mai participă după datele din anul 1950 decît cu jumătate la această fabricație; celelalte surse intrînd într-o proporție tot mai mare în producția acestui acid. *Pentru 1 tonă de acid sulfuric este necesară cantitatea de 310 kg sulf* (tabela 2).

Tabela 2

Sursele de acid sulfuric în anul 1950

	Mii tone	%
Sulf nativ	4060	46
Pirite	3630	42
Blende	660	7
Gaze industriale	160	2
Gips, reziduuri petrolifere .	250	3
Total	8760	100

Producția de acid sulfuric, ca urmare a cererilor tot mai mari a celorlalte industrii a făcut salturi mari. *De la 7,6 milioane tone în 1913 a ajuns la 15,7 milioane tone în 1938 și la 29 milioane tone în anul 1952.* Deci între 1913 și 1938 s-a realizat dublarea producției, iar între 1938 și 1952 o nouă dublare. Am văzut că la ritmul acesta viu de creștere a producției *nu rezistă zăcămintele mondiale de sulf* și nici completate cu cele de pirită, blendă, gaze industriale și *speranțele se îndreaptă spre gips* ale cărui zăcăminte mari pot să acopere staționarea producției de sulf. Pînă atunci o reducere a consumului mondial de acid sulfuric în unele sectoare în care poate fi înlocuit cu alți produși chimici se impune pentru a rămîne cantități suficiente fie de sulf nativ, fie de acid sulfuric, pentru industriile unde este indispensabil cum este cea a cauciucului, a explozibililor, a petrolului fabricarea insecticidelor, coloranților, etc.

Pentru a putea vedea unde este posibilă o reducere a folosirii acidului sulfuric este necesară analiza repartiției producției mondiale a acestui acid pe care o dăm în tabela 3, după datele anului 1950.

Tabela 3

Repartizarea producției de acid sulfuric

Domeniul de întrebuințări	Mii tone	%
Superfosfați	8 850	37
Sulfat de amoniu	4 340	13
Textile artificiale	1 840	8
Metalurgie	1 380	5
Coloranți	360	1,5
Alte întrebuințări	7 350	35,5
Total	24 000	100,0

In tabela 3, la grupul „Alte întrebuințări" trebuie menționat că aproximativ 8% trebuie repartizat fabricilor de explozivi, iar 8% la rafinarea petrolului. Așadar, *jumătate din producția mondială a acidului sulfuric se folosește la fabricarea îngrășămintelor chimice* (37% la superfosfați și 13% la sulfat de amoniu). Apare astfel limpede, că, dacă trebuie făcută o economie de acest acid ea dă bune rezultate numai dacă se face în sectorul unde se folosește în cantități mai mari — deci în primul rînd la îngrășămintele agricole. Cercetările făcute în acest domeniu — din partea chimiei agricole — au dus la concluzii interesante. In loc de sulfat de amoniu se poate folosi ca îngrășămînt cu azot cu rezultate foarte bune direct amoniac anhidru sau soluție. Este și mai ieftin și nici nu se mai consumă acid sulfuric. De asemenea, superfosfații se pot înlocui cu succes cu nitrofosfați. Prin aceasta se introduce în îngrășămîntul cu fosfor și elementul azot care este util, iar îngrășămîntul devine mixt. Mai important este faptul, că se înlocuiesc cantități importante de acid sufuric — care trebuie economisit — cu acid azotic în fabricația căruia se folosește azot atmosferic deci o sursă nelimitată.

Concluzii

1. Dezvoltarea considerabilă a nevoilor mondiale de sulf și mai ales de acid sulfuric a dus, încă din secolul trecut, la folosirea pe scară tot mai mare și a piritelor la fabricarea acidului sulfuric, ajungînd ca acestea să participe în proporție aproximativ egală la cantitatea de acid produsă anual din sulf pur.

2. Nevoile de acid sulfuric tot mai mari din ultimele decenii numai puteau fi acoperite nici cu aceste două surse.

3. Creșterea producției de pirită a ajuns în ultimii ani la un plafon oarecum constant de maximum 5 000 000 tone anual (conținutul în sulf).

4. Trecerea la folosirea altor sulfuri metalice blendă, galenă, stibină, etc nu a adus decît un aport insuficient.

5. Recuperarea sulfului din gazele industriale care conțin SH_2 este în dezvoltare, dar

participarea acestora la producţia mondială este încă mică.

6. Alarma dată în occident cu epuizarea rapidă a principalelor zăcăminte de sulf (Sicilia, Texas, Luiziana) şi cu imposibilitatea măririi substanţelor a producţiei de pirită duce la consecinţe importante :

— plafonarea producţiei de sulf la nivelul celui din 1950 ;

— controlul folosirii sulfului ;

— tendinţa înlocuirii acidului sulfuric în fabricarea superfosfaţilor (unde se consumă cea mai mare cantitate) cu acid azotic şi realizarea de nitrofosfaţi ;

— intensificarea folosirii gazelor naturale şi industriale şi a reziduurilor petrolifere la recuperarea sulfului ce conţin ;

— trecerea pe scară cît mai largă la folosirea gipsului — principalul zăcămînt de sulf al globului ;

— fabricarea acidului sulfuric din gips va duce — cel puţin la început — la o scumpire sensibilă a acestuia, scumpire care va antrena avînd în vedere diversitatea întrebuinţării lui în alte industrii şi la o mărire a preţului altor produse industriale.

7. Spre deosebire de criza sulfului din Occident, în U.R.S.S. bogatele zăcăminte de pirită din Kara-Kun, Uzbekistan, Caucaz şi Kamciatka, care se exploatează intens, au permis Uniunii Sovietice să realizeze între anii 1938 şi 1950 o dublare a producţiei de acid sulfuric, ajungînd să depăşească Germania şi Japonia, după ce încă din anul 1938 depăşise Italia, Franţa şi Anglia.

8. In R.P. Polonă au fost descoperite în ultimii ani zăcăminte extrem de importante de sulf, descoperire care formează obiectul a numeroase studii în revistele de specialitate. Aceste zăcăminte creează perspective serioase pentru dezvoltarea rapidă a industriei acidului sulfuric.

9. In ţara noastră, avînd în vedere nevoile tot mai mari de acid sulfuric stimulate de creşterea producţiei industriale, este bine să trecem din vreme la exploatarea intensă a importantelor zăcăminte de gips ce avem. Inceputuri serioase în această direcţie există, căci s-a dat şi un premiu de stat pentru realizarea industrială a fabricării acidului sulfuric din gips, iar Revista de Chimie s-a ocupat pe larg cu analiza acestui procedeu.

Bibliografie

[1] *Guerrin H.* : Le problème mondial du soufre, Ch. et Ind., nr. 3 şi 4, 1954.
[2] *Mankovschi N. A.* : Sulful nativ, Moscova, 1942.
[3] *Betechtin A. G.* : Curs de mineralogie, Ed. Tehnică, 1953.
[4] *Akerman K.* şi *Hoffmann P.* : Producţia şi consumul modial de sulf, Przemysl Chemiczny, 1954, pag. 348—445.
[5] *Joris J. Jones* : Îngrăşămintele chimice şi lipsa de sulf, Ind. Chem. 1951.
[6] *Faith W. L.* : Acidul sulfuric — aspecte economice, Ind. Chem. 1954. pag. 601.
[7] *Akerman K.* şi *Hoffmann P.* : Problemele tehnologice şi ştiinţifice actuale din industria acidului sulfuric şi a îngrăşămintelor fosforice, Przemysl Chemiczny nr. 5, 1954.

★

МИРОВОЙ ДЕФИЦИТ СЕРЫ

Резюме

Массивный рост мирового производства серной кислоты, форсированного в течение последних лет за счет использования ограниченных месторождений самородной серы ведет к их быстрому истощению. Учитывая незаменимую роль серной кислоты, во всех странах широко обсуждается проблема дефицитности серы и возможности использования других источников для дальнейшего обеспечения всех мировых потребностей серной кислотой.

★

DER WELTMANGEL AN SCHWEFEL

Das massive Anwachsen der Weltproduktion in H_2SO_4 wurde in den letzten Jahren durch Verbrauch der wenigen Schwefellager erzwungen, welche rasch ihrer Erschöpfung entgegengehen.

In Anbetracht der unersetzlichen Rolle, welche die Schwefelsäure spielt, wird in allen Ländern weitgehendst das Problem des Schwefelmangels behandelt und Möglichkeiten erwogen um andere Quellen zu benützen, damit die Schwefelsäureproduktion auch weiterhin sämtliche Anforderungen der Welt gewährleistet.

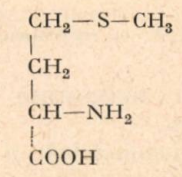
DOZAREA FOTOMETRICĂ A MENTIONINEI DIN COMPRIMATE

Dr. farm. M. STERESCU şi *farm. RUXANDRA SIMIONOVICI*

de la Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice

Metionina a fost descoperită de Müller în anul 1922, în produşii de hidroliză a cazeinei. Numele i-a fost dat de Barger şi Coyne în 1928, cînd s-a făcut şi prima sinteză a acestui produs.

Metionina este un aminoacid care conţine în moleculă un atom de sulf. Din punct de vedere al structurii chimice, este acidul α -amino- γ -metil-tiobutiric



Se prezintă ca o pulbere cristalină de culoare albă.

Produsul natural este levogir şi are un unghi de deviaţie specifică de —7,2°, determinat în soluţie apoasă 3% [1]. Produsul de sinteză este optic inactiv. Punctul de topire variază între 270...283°C, cu descompunere, motiv pentru care are numai o valoare informativă [1]

Substanţa este solubilă în apă (1 :30) însă foarte puţin solubilă în solvenţi organici: alcool eter, cloroform, [2]. Este destul de stabilă faţă de hidroxizii alcalini şi de acizii minerali [1].

Scopul cercetărilor noastre a fost de a găsi o metodă chimică sau fizico-chimică expeditivă şi precisă, care să ne permită dozarea atît a substanţei pure, cît şi a substanţei din forme farmaceutice, în special tablete.

Pentru acest motiv, am experimentat mai întîi o serie de metode chimice şi anume:

1. S-a aplicat metoda clasică Sörensen de dozarea funcţiei carboxil, după blocarea funcţiei aminice cu aldehidă formică. În afară de faptul că aprecierea virajului la punctul de echivalenţă este dificilă, metoda nu a permis dozarea substanţei din comprimate, deoarece prezenţa excipientului folosit în mod curent la tabletare, modifică concentraţia în ioni de hidrogen a extrasului apos.

2. Metoda iodometrică [3] după datele din literatură este mult mai specifică, deoarece formarea periodurii de metionin este condiţionată, după părerea autorilor, de prezenţa grupei α-aminice şi a metilului.

De asemenea, autorul arată că *p*H-ul soluţiei joacă un rol hotărîtor la desfăşurarea în condiţii normale a reacţiei, fapt de care ne-am convins experimental.

În afară de faptul că metoda nu este practică, datorită condiţiilor riguroase care trebuie respectate, ea nu poate fi aplicată nici la dozarea din comprimate, datorită interferenţei excipientului.

3. Desigur, s-ar fi putut folosi pentru dozarea substanţei şi a tabletelor, alte metode chimice ca de exemplu: dozarea grupării S-CH_3 [4] printr-o metodă similară cu determinarea grupării O-CH_3, dozarea gravimetrică a sulfului după oxidare la sulf sau dozarea azotului.

Aceste metode însă, deşi foarte precise, sînt foarte laborioase şi nu-şi pot găsi o aplicaţie practică curentă, decît numai în cazuri speciale.

Deoarece din practica noastră ne-am convins că în multe cazuri pot fi folosite pentru dozări, reacţiile de culoare, mai ales cînd acestea sînt specifice [5], ne-am gîndit să experimentăm şi cîteva din reacţiile de culoare indicate în literatură. Ne-am oprit la reacţia de culoare pe care o dă nitroprusiatul de sodiu cu metionina, [6, 7]. Autorii citaţi arată că după hidroliza alcalină, şi după acidulare, în prezenţa nitroprusiatului de sodiu, metionina dă o coloraţie roşie, stabilă.

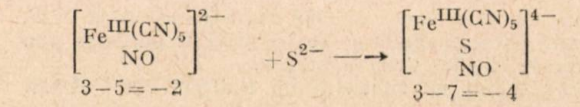
Deoarece prin hidroliza alcalină a metioninei, în mod normal ar trebui să se pună în libertate ionul S^{2-}, care cu nitroprusiatul de sodiu dă o coloraţie violet fugace, ne-am pus de la început problema de a interpreta această comportare deosebită a metioninei.

Literatura arată că dacă se fierbe metionina cu soluţie de hidroxid de sodiu concentrat şi după acidulare se antrenează produşii de hidroliză, se obţine metil-mercaptan (CH_3-SH), care a fost indentificat [8].

Faptul acesta dovedeşte că în condiţiile noastre de lucru la hidroliza metioninei nu se obţine ionul S^{2-}, ci ionul CH_3S^-, ceea ce explică comportarea deosebită a complexului colorat.

Dăm mai jos o interpretare probabilă a mecanismului de formare a complexului colorat al nitroprusiatului de sodiu cu ionul CH_3S^-.

Se ştie că ionul S^{2-} dă cu nitroprusiatul de sodiu un complex de tipul



Acest complex colorat nu este stabil din cauza reacției de disproporționare cu moleculele de apă, reacție care este activată de prezența ionilor H^+

$$\left[\begin{matrix}Fe^{III}(CN)_5\\S\\NO\end{matrix}\right]^{4-} + H_2O \xrightarrow{[H^+]} \left[\begin{matrix}Fe^{II}(CN)_5\\NO_2\end{matrix}\right]^{4-} + S^{2-}$$

$$2-6=-4$$

În cazul ionului CH_3S^- reacția probabilă este următoarea:

În prima fază s-ar forma:

$$\left[\begin{matrix}Fe^{III}(CN)_5\\NO\end{matrix}\right]^{2-} + 2CH_3S^- \longrightarrow \left[\begin{matrix}Fe^{III}(CN)_5\\(CH_3S)_2\\NO\end{matrix}\right]^{4-}$$

$$3-7=-4$$

Acest complex de culoare galbenă, printr-o reacție de disproporționare de același tip, în prezența ionilor de H^+ s-ar transforma într-un complex de culoare roșie, stabil:

$$\left[\begin{matrix}Fe^{III}(CN)_5\\(CH_3S)_2\\NO\end{matrix}\right]^{4-} + H_2O \xrightarrow{[H^+]} \left[\begin{matrix}Fe^{II}(CN)_5\\CH_3S\\NO_2\end{matrix}\right]^{5-} + CH_3S^-$$

$$2-7=-5$$

Partea experimentală

I. *Reactivi necesari*

a) Soluție etalon de metionină 0,20 g metionină pură* exact cîntărită se dizolvă în 100 ml apă la balon cotat.

b) Soluție apoasă de hidroxid de sodiu 20%

c) Soluție apoasă de acid clorhidric 25%

d) Soluție apoasă de nitroprusiat de sodiu 1%, proaspăt preparată.

II. *Construirea curbei etalon*

În 4 eprubete se pipetează: 0,25 ml respectiv 0,50 ml, 0,75 ml, și 1 ml, soluție etalon de metionină. Se completează volumele la 3ml cu apă și se adaugă în fiecare eprubetă cîte 1 ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu și 0,5 ml soluție apoasă de nitroprusiat de sodiu. Se agită. Se introduc eprubetele timp de 5 minute într-o baie de apă încălzită la 40°. După acest interval, eprubetele se răcesc la un curent de apă și se pipetează în fiecare eprubetă cîte 1 ml soluție de acid clorhidric și 4,5 ml apă. Se agită din nou.

Culorile obținute se citesc la fotometru**) pe filtrul spectral nr. 5 (530 mμ) în cuva de 1 cm, ca martor folosindu-se o soluție tratată în același fel cu probele, dar căreia i s-a adăugat apă, în locul soluției de metionină.

În graficul din fig. 1 se vede curba etalon de extincție a complexului colorat și curba tipică

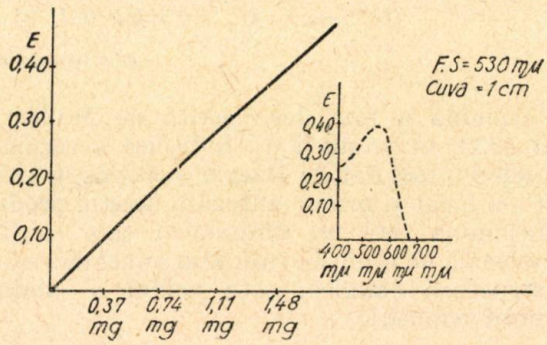


Fig. 1. Curba etalon de extincție a complexului colorat al grupării CH_3S^- cu nitrosprusiat de sodiu.

de absorbție cu maximum caracteristic în banda de 530 mμ.

III. *Dozarea fotometrică a metioninei din comprimate.*

Se pulverizează 5 comprimate și se cîntărește exact o cantitate corespunzătoare la circa 0,20 g metionină. Se aduce pulberea cantitativ, cu apă, într-un balon cotat, la 100 ml. Se agită puternic timp de 10 minute. Se filtrează 5 ml, după ce în prelabil s-au îndepărtat primii 10 ml soluție filtrată.

Într-o eprubetă se piptează 0,5 ml din soluția filtrată. Se aduce volumul la 3 ml cu apă și se procedează mai departe așa cum s-a arătat la construirea curbei etalon.

Extincția citită se raportează la curba etalon. Cantitatea de metionină corespunzătoare unui comprimat se calculează din formula:

$$A = \frac{10\,000 \times E \times 0{,}037 \times b}{0{,}5 \times a}$$

în care:

A este cantitatea de metionină pentru un comprimat;

b — greutatea medie a unui comprimat;

a — greutatea de pulbere cîntărită;

E — extincția citită.

Tabela 1

Cantitatea de metionină luată în lucru g	Cantitatea găsită g	Eroare %
0,2257	0,2203	−2,39
0,2043	0,2102	+2,86
0,2173	0,2224	+2,28
0,2415	0,2442	+1,10

Din tabela 1 se poate vede că eroarea determinării nu depășește ± 3%, ceea ce reprezintă o precizie suficientă în cazul determinărilor din comprimate.

*) Am folosit ca etalon o probă de metionină de la I.C.F. nr. 1 care a fost analizată în ceea ce privește puritatea și în Sectorul de Analize Chimice I.C.C.F.

**) S-a folosit un fotometru tip Pulfrich din U.R.S.S.

În cazul cînd ar fi necesară o determinare mai precisă se poate folosi un fotometru cu celulă fotometrică, de exemplu fotocolorimetrul tip Lange, construit în R.D.G., aparat cu care am obținut erori sub ± 1%, întrebuințînd filtrul spectral VG_9 (525 mμ).

Concluzii

1. S-a experimentat și s-au stabilit condițiile de lucru pentru dozarea fotometrică a metioninei din comprimate.

2. S-a dat o interpretare a reacției de formare a complexului colorat al metil-mercaptanului cu nitroprusiatul de sodiu.

3. S-a pus la dispoziția industriei de medicamente o medodă simplă și rapidă pentru dozarea metioninei din comprimate.

Bibliografie

[1] *Beilstein*: Ergänzw. II. vol. IV, pag. 938.
[2] * * *: Thorpe's dictionary of applied chemistry. vol. VIII, pag. 5.
[3] *Lavine Th.*: J. of. biol. Chem. 151, 281—297, 1943.
[4] *Baernstein*: C. A. 34; 717[6].
[5] *Babko* și *Filipenko*: Kolorimetriceskoi analiz.
[6] *Mc-Carthy — Sullivan*: Jur n.of Biol. Chem. 141, 871—6, 1941.
[7] *Rudra — Choudhurry*: Analist 76, 432—33 1951.
[8] * * * Bull. Agr. Chem. Soc. Jap.: 17, 48—9 1941.

★

ФОТОМЕТРИЧЕСКАЯ ДОЗИРОВКА МЕТИОНИНА

Резюме

Уточнены условия спектра для фотометрической дозировки метионина в таблетках.

Метод основан на реакции окраски создаваемой ионом CH_3S^- после щелочного гидролиза метионина с нитропрусиатом натрия в кислой среде.

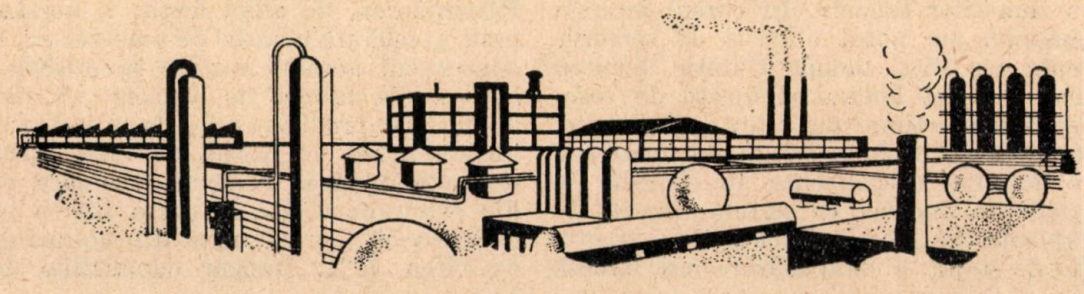
Приводится интерпретация предполагаемого механизма образования окрашенного комплекса иона CH_3S^- с нитропрусиатом натрия.

★

DIE PHOTOMETRISCHE DOSIERUNG DES METHIONINS

Es wurden die Arbeitsbedingungen für die photometrische Dosierung des Methionins in Pillen festgestellt. Die Methode beruht auf Lichtreaktion, welche das CH_3S^- Jon nach alkalischer Hydrolise des Methionins mit Natriumnitroprusiat in saurer Lösung hervorruft.

Es wurde die mögliche Auslegung des Entstehungsmechanismusses des Farbenkomplexes des CH_3S^- Jons mit Natriumnitroprusiat erörtert.



PROBLEME ŞI PERSPECTIVE DE APROVIZIONARE A ŢĂRII CU MATERIALE TANANTE

Ing. A. SÜSZER

Ţara noastră, ca şi majoritatea ţărilor europene, este deficitară în materiale tanante. Acest deficit se acoperă prin import, în scopul asigurării producţiei normale a industriei de pielărie.

În cele ce urmează vom încerca, să facem o analiză a situaţiei actuale, pentru a putea trage concluzii, dacă, şi în ce măsură va fi necesar importul de extracte tanante într-un viitor apropiat, respectiv dacă vom putea face faţă prin mijloace proprii consumului crescînd de tananţi. Este cert că pentru mărirea producţiei indigene de tananţi, trebuie să fie lărgită baza noastră de materii prime. Această lărgire poate fi urmărită pe patru căi principiale, şi anume :

1) prin economii realizabile din întrebuinţarea mai raţională a substanţelor tanante indigene, de care dispunem în prezent ;

2) prin exploatarea mai intensă a materialelor tanante întrebuinţate actualmente în mod obişnuit în ţară ;

3) prin folosirea unor noi resurse naturale masive indigene, neîntrebuinţate pînă în prezent ;

4) prin fabricarea tananţilor sintetici de înlocuire în scopul completării eventualelor lipsuri rămase.

Vom examina pe rînd aceste posibilităţi.

Este un fapt bine cunoscut de toţi specialiştii că în cursul procesului de tăbăcire circa 25—30% din substanţele tanante introduse în circuit se pierd, pe de o parte sub formă de nămol, pe de altă parte din cauza acţiunii degradante a microorganismelor. Deci, prin folosirea integrală, sau aproape integrală a substanţelor tanante s-ar putea economisi circa 1/4 din totalul de tananţi necesari. Acest fapt ar egala cu construirea unei noi fabrici de extracte tanante fără nici o investiţie.

Formarea nămolului din zemurile tanante poate fi împiedecată într-o porporţie de cel puţin 97% prin adăugarea unui tanant sintetic adecuat, aşa cum s-a arătat într-o publicaţie anterioară [1]. Acest adaos se cifrează în mod practic la circa 15% şi împiedică totodată complet mucegăirea şi descompunerea microbiană a zemurilor tanante. În cursul încercărilor repetate, am putut observa că zemurile amestecate cu 15% tanant sintetic Solutan au rămas complet limpezi şi lipsite de vegetaţii microbiene timp de cîteva săptămîni.

Examinînd resursele naturale de materiale tanante folosite actualmente în R.P.R. se poate constata imediat, că sîntem departe de a le exploata în mod suficient. Cu excepţia lemnului de stejar, a cărui folosire mai intensă ca materie primă pentru fabricarea extractelor tanante este nedorită din punct de vedere al economiei silvice, exploatarea celorlalte materiale tanante poate fi intensificată în mod considerabil. Sîntem convinşi, că producţia coajei de molid şi a coajei de stejar poate fi considerabil mărită numai prin organizarea raţională a transporturilor şi prin colectarea obligatorie a coajei în toate ocoalele silvice, avînd în vedere că multe dintre ele nici nu au plan de colectare. De asemenea, obţinerea în condiţii bune a coajei cioplite şi folosirea ei sistematică, poate fi mult extinsă.

Colectarea coajei de salcie este abia la început în ţara noastră şi ar fi posibilă o intensificare considerabilă a colectării şi a întrebuinţării acestui material tanant excelent, care se găseşte în cantităţi mari, în special în regiunea Deltei Dunării.

Cu toate că colţanii se recoltează numai periodic, credem că, colectarea lor în cantităţi mai mari decît pînă acum, ar fi, de asemenea, posibilă.

O nouă sursă importantă de materiale tanante a fost găsită recent în conurile de molid [2], care sînt relativ bogate în substanţe tanante şi extractul tanant obţinut din ele are o cifră de raport mult mai favorabilă decît celelalte extracte tanante indigene. Cu toate că taninul din conuri de molid aparţine categoriei taninurilor pirocatechinici, el nu este identic cu taninul obţinut din coaja de molid, avînd însuşiri cu totul diferite. Acest fapt nu este deloc surprinzător, avînd în vedere că şi taninul din lemn de stejar diferă de taninul obţinut din coajă de stejar. Pe baza analizelor chimice, a încercărilor de tăbăcire în laborator şi a tăbăcirilor industriale executate în fabricile de pielărie „N. Bălcescu" şi „Kirov" din Bucureşti, s-a putut constata, că extractul din conuri de molid este un tanant nobil, fiind perfect comparabil din punct de vedere al calităţii cu extractele tanante importate. Este în special de remarcat compatibilitatea excelentă a extractului din conuri de molid cu extractul din lemn de stejar şi cu cel din coajă de molid. Pătrunderea, de altfel lentă, a acestora, este mult accelerată în astfel de amestecuri. Folosind consecvent această însuşire favorabilă, specialiştii de la fabrica de pielărie „N. Bălcescu" au reuşit să producă o talpă de calitate superioară întrebuinţînd un buchet compus exclusiv din extracte tanante indigene, în care extractul din lemn de stejar ia parte într-o proporţie de circa 50% şi extractul din conuri de molid de circa 35%. Desigur concluziile definitive

vor fi trase abia după terminarea tuturor încercărilor industriale în curs.

Aceste încercări sînt executate sub controlul Direcţiei generale industriale piele-cauciuc, a căror organe au înţeles de la început importanţa problemei şi ne-au uşurat foarte mult lucrul. Nu ne putem ascunde însă mirarea noastră, că organul reprezentativ de cercetări al Ministerului Industriei Uşoare, Institutul ICTPC, s-a ţinut departe de aceste experimentări, care sînt atît de importante tocmai pentru industria pielăriei.

Nu posedăm încă date oficiale sau definitive asupra cantităţilor de conuri de molid care pot fi colectate. Totuşi pe baza datelor neoficiale obţinute şi pe baza aprecierilor noastre, sîntem de părere că prin organizarea raţională a colectărilor şi prin mărirea capacităţii actuale de prelucrare a fabricilor de extracte, producţia de extract tanant din conuri de molid va putea acoperi pînă la finele celui de al doilea cincinal, aproximativ o treime din necesarul ţării.

După cum am arătat la început, un eventual deficit de materiale tanante trebuie să fie acoperit prin fabricarea tananţilor sintetici de înlocuire, făcînd abstracţie de tanantul sintetic de înlocuire Solutan, despre care am discutat mai sus.

La fabricarea tananţilor sintetici de înlocuire, trebuie să fie luate în considerare două principii, şi anume :

1) că cel mai bun tanant sintetic de înlocuire cunoscut pînă în prezent, nu atinge calitatea unui tanant vegetal mediocru, din punct de vedere al valorii tanante şi al valorii de legare [3], din care motiv folosirea unui tanant vegetal este de preferat ;

2) că folosirea fenolului, crezolilor şi a β-naftolului la fabricarea tananţilor sintetici, constituie o risipă total nejustificată în condiţiile noastre economice. Aceste materii prime sînt mult prea scumpe şi mult prea valoroase pentru tînăra noastră industrie chimică şi nu ne putem permite luxul de a le folosi unde nu este neapărat necesar. Metodele de preparare ale tananţilor sintetici descrise în BIOS-urile respective au fost elaborate încă acum 20 de ani în condiţii economice cu totul diferite de ale noastre, cînd nici costul, nici rentabilitatea nu au fost luate în consideraţie.

Ţinem să precizăm acest lucru, deoarece se face multă reclamă în jurul acestor tananţi, susţinînd că în anul 1956 copierea servilă a unui BIOS-raport depăşit, este mai importantă decît fabricarea tananţilor sintetici din materii prime indigene, nedeficitare şi uşor accesibile precum şi din deşeuri, aşa cum aceşti tananţi au fost obţinuţi prin cercetările efectuate la ICECHIM.

Fără a intra în detalii, trebuie să arătăm, că produsul pentru solubilizarea extractului din lemn de stejar, obţinut după acest BIOS-raport, trebuie să fie folosit într-o proporţie de cel puţin 30%, pe cînd cu tanantul nostru sintetic Solutan se poate obţine un efect mai bun de solubilizare, adăugînd numai 15%.

În ceea ce priveşte însă dezvoltarea tananţilor sintetici, se pare că cei fenolici vor fi tot mai mult abandonaţi, deoarece industria chimică, industria fibrelor sintetice, a maselor plastice, a plastifianţilor, a coloranţilor, etc. vor absorbi cantităţi crescînde din compuşii fenolici, care devin tot mai deficitari din această cauză. După părerea noastră, viitorul aparţine mai mult tananţilor rezinici (compuşii metilolici ai ureei, melaminei şi ai diciandiamidei), care pe lîngă calităţi tanante foarte bune, au marele avantaj că pot fi sintetizaţi exclusiv din cărbune, gaz metan, aer şi var.

Pe baza celor discutate se pot trage următoarele concluzii :

1. Prin împiedecarea formării nămolului şi a degradării substanţelor tanante, printr-un adaos de Solutan, se poate realiza o economie de circa 25% substanţe tanante. În compoziţia Solutanului intră drept materie primă principală deşeuri fenolice, neutilizabile pentru alte scopuri.

2. Prin extinderea şi reorganizarea colectărilor materiilor tanante indigene folosite actualmente în R.P.R., producţia lor ar putea să fie mult mărită.

3. Prin folosirea conurilor de molid ca materie primă, s-ar putea acoperi circa o treime din necesarul de tananţi al ţării.

4. În cazul cînd se va trece la fabricarea tananţilor sintetici de înlocuire, aceştia trebuie să fie obţinuţi exclusiv din materii prime indigene şi deşeuri.

In concluzie se poate afirma, că asigurarea aprovizionării ţării, exclusiv din resurse indigene este posibilă într-un viitor apropiat.

Bibliografie:

[1] *Süszer A.* şi *Alexandrescu G.*: O nouă cale de innobilare a tananţilor vegetali indigeni, Revista de Chimie nr. 5, 1955, pag. 246.

[2] *Süszer A.*, *Alexandrescu G.* şi *Ganea G.*: Extract tanant din conuri de molid. Revista de Chimie nr. 9, 1955, pag. 465.

[3] *Herfeld H.*,: Grundlagen der Lederherstellung, Leipzig, 1950, pag. 159 şi pag. 238—239.

★

О ВЛИЯНИИ ВАКУУМА НА ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ

Резюме

Автор рассматривает весьма важную проблему, приводя новые представляющие интерес данные по анализируемому вопросу.

SEPARAREA ACETALDEHIDEI DIN ACETATUL DE VINIL PE CALE CROMATOGRAFICA ŞI ELABORAREA UNEI METODE RAPIDE PENTRU DOZAREA EI

Dr. ing. O. FREHDEN şi chimist TATIANA ECSICHOF

Acetatul de vinil este un produs care stă la baza formării unor mase plastice. Obţinerea acetatului de vinil pur, liber de componenţii care însoţeau acetatul de vinil brut, în special aldehida acetică, prezintă o problemă destul de mare. Prin distilarea dublă a acetatului de vinil, se ajunge la un acetat de vinil pur, cu o concentraţie în acetaldehidă de 0,01—0,1 %.

Deoarece distilarea dublă a acetatului de vinil este anevoioasă şi costisitoare, s-a pus problema îndepărtării acetaldehidei din acetatul de vinil, fără distilare.

Separarea acetaldehidei din acetat de vinil s-a făcut în laborator pe cale cromatografică prin precipitare, trecînd acetatul de vinil peste metabisulfit de sodiu, care reţine acetaldehida.

Principiul metodei

Separarea cromatografică a acetaldehidei din A. V. prin trecerea acestuia peste metabisulfit de sodiu, se bazează pe puterea de precipitare ce o are metabisulfitul de sodiu în pulbere faţă de acetaldehidă.

Metabisulfitul de sodiu reţine acetaldehida din A. V. cu care reacţionează astfel:

$$Na_2S_2O_5 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_3$$

$$CH_3—CHO + NaHSO_3 \rightarrow CH_3—C(H)(OH)—SO_3Na$$

Separarea cromatografică prin precipitare se bazează pe diferenţa de solubilitate a unor precipitate greu solubile care permit separarea substanţelor. Prin adsorbţie se înţelege procesul de acumulare a moleculelor unei substanţe pe suprafaţa adsorbantului.

Metabisulfitul are rol de precipitant şi de adsorbant; astfel acetaldehida din A. V. reacţionînd cu metabisulfitul de sodiu formează un precipitat insolubil, care este reţinut de metabisulfit prin adsorbţie.

Ceilalţi componenţi ai A. V. nu reacţionează cu metabisulfitul de sodiu. Prin trecerea repetată a A. V. peste metabisulfit de sodiu se ajunge la o concentraţie de acetaldehidă de la 0—0,1 %.

Aparatură şi reactivi

Ca aparat pentru separarea cromatografică s-a folosit la început o coloană simplă formată dintr-un tub de sticlă cu lungimea de 50—55 cm, $\varnothing = 10 - 12$ mm, adaptată printr-un şlif la un recipient de vid, unde se prinde lichidul trecut prin coloană. Tubul de sticlă este prevăzut la partea inferioară cu un dop de vată de sticlă sau cu o placă poroasă. Coloana se umple circa 40—45 cm cu metabisulfit de sodiu granulat -0,12 la sita metalică.

Aparatul este arătat în fig. 1.

Evaporarea rapidă a A. V. necesită însă un sistem de răcire înaintată pentru ca pierderile în A. V. să fie cît mai mult evitate.

Aparatul este arătat în fig. 2.

La partea superioară a coloanei se adaptează un refrigerent cu bule sau cu serpentină, prevăzut la cap cu o pîlnie cu robinet în care se pune acetat de vinil. Toată coloana se adaptează unui balon cu 2 gîturi ce are rol de recipient. La alt gît al balonului se adaptează cu ajutorul unui tub cu şlif, un alt refrigerent cu 8 compartimente ce este pus în legătură cu vidul.

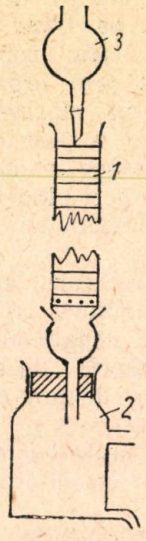


Fig. 1

1-coloană cu metabisulfit de sodiu : *2*-recipient de vid; *3*-pîlnie de separare.

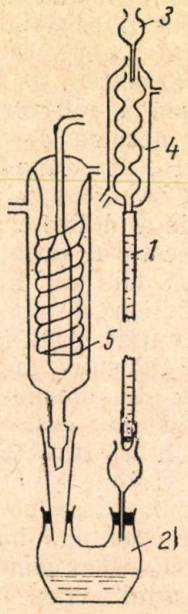


Fig. 2

Partea experimentală

S-au făcut o serie de încercări care ne-au dus în cele din urmă la rezultate destul de bune.

S-a trecut mai întîi A. V. peste metabisulfit de potasiu. S-a făcut un amestec artificial de A. V. cu cantităţi cunoscute de acetaldehidă concentrată, obţinîndu-se un A. V. de circa 4 % acetaldehidă. S-au trecut 100 ml din acest A. V. peste metabisulfit de potasiu de granulaţie între 1,5—2,5 şi 0,5—1,2.

Rezultatele se văd în tabela 1. Se vede din această tabelă că cantitatea de acetaldehidă adsorbită este destul de mică.

Trecînd comparativ un A. V. brut din secţie peste metabisulfit de K şi de Na, s-a observat că metabisulfitul de sodiu în granulaţie mică reţine o cantitate mai mare de acetaldehidă. Folosind metabisulfit de K şi de Na în aceeaşi granulaţie, s-a observat că nu este totuşi nici o diferenţă între metabisulfit de K şi de Na în reţinerea acetaldehidei, diferenţa constă numai în faptul că metabisulfitul de K absoarbe o cantitate mai mare de A. V .şi face ca trecerea acestuia să fie mai grea. Rezultatele se văd în tabela 2.

S-au continuat cercetările numai cu metabisulfit de sodiu. Folosind aparatura descrisă în fig. 2, s-a procedat în modul următor: în pîlnia cu robinet se pune A. V. şi se reglează cantitatea de A. V. ce curge prin refrigerent spre coloana cu metabisulfit de sodiu. Se face vid în aparat şi se trece toată cantitatea de A. V. prin coloană, se prinde A. V. în balonul cu 2 gîturi; A. V. care se evaporă se condensează pe al doilea refrigerent şi cade înapoi în balon.

Se scoate A. V. din balon şi se trece de două ori peste aceeaşi coloană. Aceste operaţii se repetă trecînd acelaşi A. V.

prin două coloane cu metabisulfit de sodiu. După trecerea A. V. prin fiecare coloană, s-a dozat acetaldehida din A. V. In loc de a trece A. V. printr-o coloană de 50 cm de trei ori, se poate trece A. V. o singură dată printr-o coloană de 150 cm.

S-a lucrat cu A. V. brut și cu A. V. distilat odată. Rezultatele se văd în tabela 3. Din această tabelă se observă că acetatul de vinil distilat, trecut peste metabisulfit se sodiu, ajunge la o concentrație maximă în acetaldehidă de 0,1 % și concentrație minimă de 0 %. Deci prin trecerea repetată a A. V. peste metabisulfit de sodiu se ajunge la o lipsă completă de acetaldehidă.

Deoarece pierderile în A. V. sînt destul de mari datorită evaporării în timpul manipulării, sau evaporării datorită vidului, s-a căutat ca răcirea în refrigerente să se facă cu ghiață și sare. Se observă o condensare abundentă a A. V. pe refrigerentul în legătură cu vidul, reducîndu-se astfel o bună parte din pierderile de A. V. Se deduce de aci că o răcire puternică ar fi mult mai eficace în înlăturarea pierderilor. Folosind la răcire solă se va obține o recuperare mulțumitoare de A. V. Din tabela 3 mai reiese că se obțin rezultate tot atît de bune cu metabisulfit recuperat.

Recuperarea metabisulfitului de sodiu

După folosirea coloanei de metabisulfit de sodiu, s-a lăsat aceasta să stea 24 ore și s-a scos metabisulfitul din coloană cu ajutorul unei baghete de sticlă, sau prin ușoara lovire a tubului de sticlă. S-a întins ,metabisulfitul de sodiu pe hîrtie albă, iar A. V. absorbit s-a evaporat. S-a arătat mai sus că refolosirea metabisulfitului de sodiu uscat a dat rezultate tot atît de bune ca folosirea metabisulfitului inițial. Metabisulfitul de sodiu se va putea întrebuința pînă cînd toată suprafața lui se va transforma în combinație bisulfitică cu acetaldehidă. Metabisulfitul de sodiu astfel obținut se poate recupera tratîndu-l la cald cu o soluție de acid clorhidric și introducerea unui curent de SO_2 sau prin recristalizarea metabisulfitului de sodiu.

Metodă de dozare a acetaldehidei din A.V.

Pentru dozarea acetaldehidei din A. V. s-a folosit metoda cu bisulfit. S-au făcut o serie de încercări, pentru a ajunge la rezultate exacte și reproductibile de dozare a acetaldehidei

Tabela 1

Proba	ml A.V.	ml acetaldehidă	ml iod 0,1n proba oarbă	ml iod 0,1n proba A.V.	Acetaldehidă %	Trecut de 2 ori prin coloană				Observații
						ml iod I	acetaldehidă %	ml iod II	acetaldehidă %	
1	100	10	11,15	10,0	3,88	9,8	3,45	—	—	metabis. K
			11,15	9,95		9,75	—	—	—	gran. 1,5—2,5
2	100	11	10,5	8,75	4,19	8,8	3,98	8,95	3,66	Idem 0,5—1,2
			10,55	8,65		8,75				

Tabela 2

ml A.V.	ml iod 0,1n pr. oarbă	ml iod 0,1n pr. A.V.	Acetald. %	ml A.V. prin coloană	Trecut de 3 ori prin coloană		Observații
					ml iod 0,1n	acetald. %	
1	9,5 ; 9,5	6,0 ; 6,0	0,79	50	6,7 ; 6,7	0,63	metab. de K 0,5—1,2
1	9,5 ; 9,5	6,0 ; 6,0	0,79	50	8,4 ; 8,4	0,25	metab. de Na 0,12
1	9,38 ; 9,35	3,65 ; 3,7	1,25	50	8,88 ; 8,95	0,11	metab. de K 0,12
1	9,38 ; 9,35	3,65 ; 3,7	1,25	50	7,45 ; 7,4	0,40	metab. de Na 0,12

Tabela 3

ml A.V.	ml iod 0,1n pr. oarbă	ml iod 0,1n pr. A.V.	Acet. %	ml A.V. prin coloană	Trecut de 3 ori prin coloană						Observații
					ml. iod I	Acet. %	ml iod II	Acet. %	ml iod III	Acet. %	
1	9,5	7,4	0,46	50	8,7	0,19	8,9	0,13	—	—	A.V. brut
	9,5	7,5			8,75		8,9		—	—	„
1	9,9	5,75	0,96	100	8,15	0,42	—	—	8,45	0,17	„
	9,9	5,75			8,2				8,45		
1	9,25	5,25	0,91	100	7,7	0,35	8,3	0,22	9,0		
	9,3	5,3			7,75		8,3		9,0	0,06	A.V. dist.
1	9,3	8,0	0,30		8,65	0,14	8,8	0,1			odată
	9,3	7,95			8,6		8,85		8,7		
1	9,2	5,5	0,83	100	7,4	0,39	7,9	0,29	8,7	0,11	„
	9,2	5,55			7,48		7,85		9,6	0,04	„
1	9,8	9,0	0,18	100	9,15	0,14	9,3	0,12	9,55		
	9,8	9,0			9,15		9,35		9,3	0,01	răcit cu ghia-
1	9,35	7,7	0,37	100	9,1	0,05	9,25	0,015	9,3		ță și sare
	9,35	7,7			9,1		9,3				
1	9,55	9,2	0,08	100	9,6	0,0	—	—	—	—	metab. Na
	9,55	9,25			9,5						recuperat
1	9,4	7,85	0,36	100	8,95	0,09	9,15	0,05	9,3	0,02	„
	9,4	7,85			8,95		9,2		9,26		

din A. V. cu diferite concentraţii de acetaldehidă, de la 0,01—25%.

Pentru dozarea acetaldehidei din A. V. autorii s-au condus după un articol din 1954 a lui O. Capitani şi P. Imperiale, care dau metode simple şi rapide de dozare a tuturor produşilor obţinuţi la fabricarea A. V. brut. Folosind acest procedeu s-au obţinut erori mari, însă în urma unor cercetări s-a ajuns la rezultate bune şi reproductibile. Verificarea acestei metode s-a făcut pe acetaldehidă concentrată precum şi pe amestecul de acetaldehidă concentrată cu A. V.

S-au făcut dozări de acetaldehidă din A. V. după indicaţiile din literatură, adăugînd la proba de A. V. bisulfit de sodiu, exces de iod şi s-a retitrat excesul de iod cu tiosulfat de sodiu. Rezultatele din tabela 4 ne arată că se obţin erori foarte mari la determinări.

Paralel s-au făcut dozări de acetaldehidă după metoda indicată mai sus şi după metoda obişnuită, adică adaos de bisulfit de sodiu la proba de A. V. şi retritrat excesul de bisulfit de iod.

Unele probe au fost agitate mecanic la o maşină de scuturare mecanică. Tabela 5 ne indică rezultatele obţinute.

Deoarece la experienţele arătate pînă acum s-a adăugat apă distilată la probe, iar A. V. nu este solubil în apă, s-a căutat să se adauge un solvent în care A. V. să fie solubil, ca astfel acetaldehida să reacţioneze mai bine cu bisulfit de sodiu. S-a folosit ca solvent acid acetic glacial şi alcool metilic. Rezultatele se văd în tabela 6. Erorile mari la determinări reies mai bine din ultimile experienţe din tabela respectivă unde o cantitate mai mare de A. V. s-a adus la balon cotat, solvent alcool metilic, iar probele cu bisulfit de sodiu s-au agitat mecanic timpi diferiţi.

S-au reluat dozările de acetaldehidă din A. V., fără să se mai agite mecanic şi fără a adăuga apă distilată sau alt solvent. Deoarece s-a observat în timpul titrării cu iod că se degajă uneori SO_2, s-a redus concentraţia de bisulfitul de sodiu, de la 2% la 1,5% şi 1%. S-a lucrat mai întîi cu A. V. care conţinea circa 1% acetaldehidă. Experienţele din tabela 7 ne arată că se obţin rezultate bune şi reproductibile.

S-au făcut încercări de dozare de acetaldehidă din A. V. în concentraţii mari. Deoarece A. V. cu care se lucra avea un conţinut mic de acetaldehidă, s-a adăugat acestuia acetaldehidă concentrată, obţinîndu-se A. V. cu concentraţii mari în acetaldehidă de circa 20% şi 25%.

Din proba de A. V. s-a luat 1 ml şi s-a adus la balon cotat de 50 ml, solvent alcool metilic sau etilic. S-au obţinut rezultate bune şi reproductibile. Totodată s-au făcut următoarele experienţe : s-a dozat acetaldehida din A. V. şi s-a adăugat o cantitate dozată de acetaldehidă concentrată. S-a dozat suma de acetaldehidă din A. V. şi acetaldehida concentrată, adăugată. Totalul de acetaldehidă dozată a fost acelaşi cu cel calculat teoretic. Rezultatele obţinute se văd în tabelele 8 şi 9. Dăm mai jos metoda de dozare :

Principiul metodei

Determinarea acetaldehidei din A. V. s-a făcut cu metoda cu bisulfit de sodiu. Acetaldehida reacţionează cu bisulfitul de sodiu după reacţia :

$$CH_3-CHO+NaHSO_3 \rightarrow CH_3-CH\begin{matrix}OH\\ SO_3Na\end{matrix}$$

Excesul de bisulfit de sodiu se determină iodometric

$$NaHSO_3 + J_2 + H_2O \rightarrow NaHSO_4 + 2HJ$$

Reactivi necesari

— Soluţie circa 1% bisulfit de sodiu în apă — alcool 19 : 1.
— Sol. 0,1n de iod.
— Alcool metilic sau etilic.
— Soluţie amidon.
— Prepararea sol. de bisulfit de sodiu 1% : se cîntăresc 5 g metabisulfit de sodiu, se adaugă 950 ml apă distilată şi 50 ml alcool etilic.

Tabela 4

g A. V.	ml Na HSO_3 2%	ml iod 0,1n	ml $Na_2S_2O_3$ 0,1n	Acetald. %	Lăsat să stea	Observaţii
5,1804	12	14	5,6	1,3	10 min	A.V. brut vechi
2,4271	6	10	3,2	1,08	10 min	„ „ „
2,2199	6	10	2,75	1,08	10 min	„ „ „
2,4732	6	15	4,55	0,44	10 min	„ „ „
1,1327	6	15	4,45	0,92	10 min	„ „ „
1,8991	6	15	3,4	0,27	20 min	„ „ „
1,2490	6	15	2,85	0,20	20 min	„ „ „
4,6920	12	20	4,9	0,93	10 min	„ „ „
4,7320	12	20	3,12	0,73	10 min	„ „ „
5,1350	12	20	3,25	0,61	10 min	„ „ „
5,0148	12	20	1,93	0,59	10 min	„ „ „

Tabela 5

g A. V.	ml $NaHSO_3$ 2%	ml iod 0,1n	ml $Na_2S_2O_3$ 0,1n	Acetald %	Lăsat să stea	Observaţii
0,9807	50	5,2	—	1,11	5 min	Titrat cu bisulfit 1,4%
0,6449	50	5,1	—	1,7	5 „	„ „
3,7898	12	20	9,58	0,85	10 „	Agitat mecanic
3,8126	12	20	7,7	0,71	10 „	„ „
1,1171	50	0,8	—	1,38	5 „	Bisulfit 1,4%
1,1545	50	0,45	—	1,36	5 „	„ „
0,7940	50	3,18	—	1,6	5 „	„ „
0,9165	50	2,85	—	1,5	5 „	„ „
3,8151	10.	15	3,2	0,5	10 „	Agitat mecanic
3,3616	10	15	3,6	0,55	10 „	„ „
3,0516	10	15	5,37	0,73	10 „	„ „
2,8547	10	15	3,74	0,71	10 „	„ „

Tabela 6

g A. V.	Balon cotat	ml solvent	ml H_2O	ml $NaHSO_3$ 2%	ml iod 0,1*n*	ml $Na_2S_2O_3$ 0,1*n*	Agitat mecan.	Acetald. %	Observații
2,6672		15 CH_3COOH	20	10	0,45	—	10 min	1,85	
1,5686		,,	20	10	1,0	—	10 ,,	2,45	
2,0748		,,	20	10	15	7,1	10 ,,	1,09	
2,2928		,,	20	10	15	6,12	10 ,,	0,85	
1,7365		10 CH_3OH	20	10	16	9,25	10 ,,	0,65	
2,2628		,,	20	10	16	7,05	10 ,,	0,8	
1,3997		,,	20	10	2,05	—	10 ,,	2,4	
1,2420		,,	20	10	2,2	—	10 ,,	2,7	
0,8356		20 ,,	30	10	10,55	—	10 ,,	1,8	
1,5819		20 ,,	30	10	9,45		10 ,,	1,6	
1,1447		10 ,,	—	10	6,45	—	10 ,,	2,1	spălate cu apă
1,1131		10 ,,	—	10	6,5	—	10 ,,	2,15	după agitare
1,1731		10 ,,	—	10	5,48	—	10 ,,	2,2	,,
1,1012		10 ,,	—	10	4,78	—	10 ,,	2,45	,,
1,4040		10 ,,	—	10	6,2	—	10 ,,	1,7	fără apă
1,3424		10 ,,	—	10	5,75	—	10 ,,	1,85	,, ,,
5,2190	50	45 ,,	—	8	7,45	—	10 ,,	—	,, ,,
				8	6,75	—	10 ,,	—	,, ,,
				8	6,35		15 ,,	—	,, ,,
				8	6,4	—	15 ,,	—	,, ,,
				8	5,35	—	30 ,,	—	,, ,,
				8	5,3		30 ,,	—	,, ,,

Tabela 7

ml A. V.	ml $NaHSO_3$ 2%	ml iod 0,1*n* probă oarbă	ml iod pr. A.V.	Acetald. %	medie ml iod	medie acet. %	Observații
1	8	22,55	19,65	0,56			Titrat fără apă
1	8	22,4	19,3	0,64	19,46	0,609	,,
1	8	—	19,4	0,62			,, ,, ,,
1	8	—	19,5	0,60			,, ,, ,,
1	8	—	20	0,5			Adăugat 10 ml H_2O
1	8	—	19,98	0,503			,, ,, ,,
1	8	—	19,65	0,56	19,88	0,52	,, ,, ,,
1	8	—	19,9	0,519			,, ,, ,,
1	8	21,35	19,43	0,39	19,35	0,41	Fără apă
1	8	21,45	19,55	0,37			,, ,,
1	8	—	19,25	0,43			,, ,,
1	8	—	19,25	0,43			,, ,,
1	10	16,6	13,7	0,58			Titrat cu $NaHSO_3$
1	10	16,6	13,85	0,55			circa 1,5 %
1	10	—	13,8	0,56	13,78	0,56	,, ,,
1	10	—	13,8	0,56			,, ,,
1	10	11,6	9,0	0,52	8,92	0,53	Titra cu $NaHSO_3$
1	10	11,6	8,9	0,53			circa 1 %
1	10	11,5	8,9	0,53			,, ,,
1	10	—	8,9	0,63			,, ,,
1	10	—	8,55	0,61			Alt A.V.
1	10	—	8,6	0,60			,, ,,
1	10	—	8,6	0,60	8,58	0,605	,, ,,
1	10	—	8,6	0,60			,, ,,

Tabela 8

ml Acetald. conc.	ml A. V.	Balon coeat	Solvent	ml luat	ml iod 0,1*n*	ml iod Probă oarbă	Acetald. %
1	—	50	CH_3OH	1	17,82 ; 17,7 17,8	22,2 ;22,3 22,25	46,77
—	1	50	CH_3OH	2	6,6 ; 6,7 6,75	11 ; 11,1	22,5
—	1	50	C_2H_5OH	2	6,0 ; 5,95	8,8 ; 9,6	21,92
—	1	50	,,	2	6,05 ; 5,5 ; 5,6 5,65	9,75 9,8 ; 9,6 9,75	24,47
—	1	50	,,	2	5,6 ; 5,65 5,65	—	24,04

Tabela 9

Proba oarbă	ml iod 0,1*n*	ml A. V.	ml iod 0,1*n*	ml acetald. conc.	ml iod 0,1*n*	Acetald. %
1 ml	9,6 ; 9,55	—	—	—	—	—
C_2H_5OH	9,65 ; 9,65			—	—	0,63
		1	6,85 ;6,95	1	5,65 ; 5,68	
			6,9 ; 6,95		5,68 ; 5,68	0,925
		1	—	1	3,0 ; 3,1	1,546
					3,1 ; 3,0	

Acetald. % din A. V.	% adăugat	% total		Diferența
		calculat	găsit	
0,63	0,925	1,56	1,546	—0,014

Aparatura necesară

— 1 pipetă gradată de 1 ml.
— 1 pipetă de 2 ml.
— 1 pipetă de 5 ml.
— 2 biurete gradate de 25 ml.
— 2 Erlenmayer cu șlif de 100 ml.
— 1 balon cotat de 50 ml.

Modul de lucru

Concentrația acetaldehidei din A.V. variază de la 0,01 la 25%. De aceea pentru analiză se iau cantități diferite de A.V. după cum urmează:

1) A.V. cu conc. în acetaldehidă de la 0,01—2% se iau 1 — 5 ml din probă și se dozează direct.

2) A.V. cu conc. în acetaldehidă de la 3—5% se iau 2 ml, se aduc la balon cotat de 50 ml și se iau 5 ml pentru analiză.

3) A.V. cu conc. în acetaldehidă de la 6—25% se ia 1 ml din probă, se aduce la balon cotat de 50 ml și se ia 1 ml pentru analiză.

In cazul arătat la punctul 1) vom proceda în modul următor: Se iau 1—5 ml din proba de A.V. se pun într-un Erlenmayer cu șlif de 100 ml, se adaugă cu biureta 10 ml bisulfit de sodiu 1% și se lasă să stea 10 minute agitînd din timp în timp. Se titrează excesul de bisulfit cu iod 0,1*n* în prezență de amidon fără a adăuga apă. Se face paralel o probă oarbă cu 10 ml bisulfit de sodiu.

Calcul

$$\text{Acetaldehidă în } \% = 0{,}22\,\frac{f(n_1 - n_2)}{a}$$

în care:

n_1 = ml iod 0,1 *n* folosiți la proba oarbă;
n_2 = ml iod 0,1 *n* folosiți la proba cu acetat de vinil;
a = ml. A.V.

In cazul arătat la pct. 2 și 3, vom proceda în modul următor:

Se iau din proba de A.V. 2 ml (pentru pct.2) respectiv 1 ml (pentru pct. 3) se aduc la balon cotat de 50 ml, solvent alcool metilic sau etilic. Din balonul cotat se iau 5 ml (pct. 2) respectiv 1 ml (pct. 3) și se pun într-un Erlenmayer cu șlif de 100 ml. Se adaugă 10 ml bisulfit de sodiu, se lasă să stea 10 minute și se agită din timp în timp. Se titrează cu iod. Se face paralel o probă oarbă cu 5 ml alcool etilic sau metilic (pct. 2), respectiv 1 ml (pct. 3). Nu se adaugă apă la probe.

Calcul

$$\text{Acetaldehidă } \% \text{ (pct. 2)} = 2{,}2\,\frac{f(n_1 - n_2)}{a}$$

$$\text{Acetaldehidă } \% \text{ (pct. 3)} = 11\,\frac{f(n_1 - n_2)}{a}$$

Concluzii

S-a putut introduce principiul de metodă cromatografică prin precipitare, care permite o separare completă de acetaldehidă din A.V. și un sistem simplu de purificare a A. V. de acetaldehidă. De asemenea, s-a elaborat o metodă de analiză rapidă și perfect exactă pentru controlarea acetaldehidei din A.V. și urmărirea mersului purificării. Prin aceasta s-a adus un aport în acest domeniu.

Bibliografie

[1] *Capitani O.* și *Imperiale P.*: Chimica e l'industria, nr.8,1954
[2] *Xatuneckim*: Kupe Oprasenreckon 1953.
[3] *Macarovici C.*: Analele Academiei R.P.R., 1949—1950.
[4] *Ostwald Luther*: Physikalisch-chemische Messungen ed. V, 1931, pag. 588.

★

ПРОИЗВОДСТВО АЦЕТАЛЬДЕГИДА ИЗ ВИНИЛАЦЕТАТА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ СПОСОБОМ И СКОРОСТНОЙ МЕТОД ЕГО ДОЗИРОВАНИЯ

Авторы предлагают принципиальный хроматографический метод осаждения, допускающий полное отделение ацетальдегида от винилацетата, а также весьма простой способ очистки винилацетата. Описывается скоростной способ контроля ацетальдегида в винилацетате.

★

CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG DES ACETALDEHYDS VOM VINYLACETAT UND FESTSTELLUNG EINER SCHNELLMETHODE FÜR SEINE BESTIMMUNG

Die Verfasser schlagen eine chromatographische Methode durch Fällung vor, die eine vollständige Trennung des Acetaldehyds vom Vinylacetat ermöglicht, so wie auch ein einfaches Reinigungsverfahren des Vinylacetats. Sie weisen auf eine Schnellmethode zur Kontrolle des Acetaldehyds aus dem Vinylacetat hin.

ANALIZA CATALITIMETRICĂ V

VALORIFICAREA FENOMENULUI DE ANTICATALIZĂ (INHIBIȚIA)

(Comunicare preliminară)

Chimist T. BRAUN

Cercetările lui Willard și Young asupra reacției de oxido-reducere dintre arsenul trivalent și ceriul tetravalent [1] au dus la concluzia că în mediu acid și în lipsa unui catalizator procesul decurge extrem de lent, fiind incomplet chiar la fierbere. Autorilor menționați li se datorește constatarea că urmele de iodură accelerează catalitic procesul, și această constatare le-a și permis elaborarea unei metode cerimetrice de dozare a acidului arsenios.

Ulterior, Gleu, [2] a arătat că acțiunea catalitică nu este specifică ionilor de iod, același rol putînd fi îndeplinit și de urme de osmiu. In măsură mai redusă se evidențiază acțiunea catalitică a ionilor de Cl^- și Br^- cea a bromului în special în prezența ionilor manganoși [3]. Se mai presupune o activitate catalitică și din partea urmelor de ruteniu, cu toate că o confirmare experimentală lipsește pînă în momentul de față. Cinetica reacției dintre As^{3+} și Ce^{4+} cu privire specială asupra catalizei prin urme de iodură, a fost studiată prin măsurarea timpului necesar decolorării complete (reducerea $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$) a soluției galbene de sare cerică [4]. S-a arătat că acest timp este invers proporțional cu cantitatea de catalizator. Existența acestei proporționalități i-a dus pe Sandell și Kolthoff [3] la ideea de a doza urmele de iodură prin măsurarea vitezei de reacție. Tehnica cronometrică descrisă de către autorii amintiți în anul 1937, bazată pe măsurarea timpului necesar decolorării complete a sării cerice sau al celui scurs pînă la virajul ortofenantrolinei feroase utilizată ca indicator, a permis dozarea unor cantități de iod pînă la 0,1 gama. Adaptarea aceluiași procedeu pentru colorimetrie i-a permis lui Chaney [5], să coboare sensibilitatea pînă la 0,05 gama.

Verificarea metodei și aplicarea ei pentru dozarea urmelor de iod în special în material biologic, a fost executată de către o serie de autori [6, 7, 8, 9, 10]. Toate aceste procedee se bazează pe măsurarea adsorbției luminoase a sării cerice înainte și după procesul catalitic și utilizarea unei curbe de etalonare (densitatea optică în funcție de cantitatea de catalizator) în vederea calculării rezultatului. In locul colorimetrării directe a soluției cerice, a fost propusă nu demult [11] măsurarea indirectă a concentrației ionilor cerici, prin utilizarea proprietății oxidante a acestora asupra ionilor feroși (creșterea intensității coloratiei roșii a sulfocianurii ferice). O curbă de etalonare este necesară însă și în acest caz, S. Lisitzky [12] a adaptat metoda inițială a lui Sandell și Kolthof unei tehnici interesante de cromatografie pe hîrtie.

O prețioasă contribuție la dozarea urmelor de iod a fost adusă de Lachiver [13]. Ea constă în înlăturarea curbei de etalonare prin introducerea unei formule cu aplicație generală (dedusă din considerații cinetice) care permite calcularea directă a cantității căutate de iod, plecînd, de asemenea, de la măsurători colorimetrice efectuate asupra soluției cerice.

Amintită în lucrarea lui Sandell și Kolthoff [3], problema influenței ionilor care inhibă acțiunea catalitică a ionilor de iod (prin formarea de combinații slab disociate sau puțin solubile) a fost cercetată cantitativ de către Chaney [5] precizîndu-se că o cantitate de 0,01 gama de Hg^{2+} sau Ag^+, 1 gama de CN^- sau 10 gama de SCN^- provoacă o eroare importantă în cazul dozării a 0,1 gama iod în 5 ml.

Lachiver [13] amintește că diminuarea activității catalitice a iodului în prezența unor inhibitori *pare proportională* cu cantitatea inhibitorului. Această constatare ne-a sugerat ideea de a încerca dozarea urmelor de ioni inhibitori prin utilizarea sistemului de bază arsen (III) — ceriu (IV) catalizată de către o cantitate cunoscută de ioni de iod. După cunoștința noastră, în literatura de specialitate nu se amintesc nicăieri dozări bazate pe acest principiu. In cele ce urmează vom da pe scurt teoria metodei dedusă din considerațiile lui Lachiver însă adaptată de noi pentru cazul special al dozării inhibitorilor.

Principiul metodei

Anumite reacții polimoleculare pot fi considerate de ordinul întîi față de unul dintre componenții reacției atunci cînd ceilalți sînt în exces în raport cu acesta, concentrațiile lor putînd fi considerate drept constante în decursul întregului proces. Acestea sînt așa numitele reacții pseudomonomoleculare. F. Lachiver a arătat că în anumite condiții reacția arsenit-ceriu este de ordinul întîi față de sulfatul ceric. In acest caz viteza de reacție va fi:

$$-\frac{d(Ce^{4+})}{dt} = K\,(Ce^{4+}).$$

Notînd cu C_0 concentrația sulfatului ceric la timpul 0, respectiv cu C_t la timpul t, vom avea prin integrare și trecere la logaritmi zecimali:

$$\log \frac{C_0}{C_t} = 0{,}434 \cdot K \cdot t.$$

Pe de altă parte în domeniul de concentrații al sulfatului ceric dintre 0,01 n și 0,001 n între densitățile optice și concentrația ionilor cerici este satisfăcută relația logaritmică:

$$\log D - \alpha \log C = A.$$

α fiind coeficientul unghiular al dreptei reprezentate de ecuația de mai sus care se calculează după formula:

$$\alpha = \frac{\varepsilon \log D\,(\log C - \log \bar{C})}{(\log C - \log C)}.$$

Pentru:

$$C = C_0 \quad D = D_0; \quad C = C_t \; D = D_t.$$

Introducînd aceste valori în ecuația de mai sus și egalînd primii termeni, vom avea:

$$\log \frac{C_0}{C_t} = \frac{1}{\alpha} \log \frac{D_0}{D_t}.$$

Deci:

$$\log \frac{D_0}{D_t} = 0{,}434 \cdot \alpha \cdot K \cdot t.$$

Constanta de viteză a reacției K variază în același timp cu temperatura și prezența catalizatorilor. In cazul reacției necatalitice $K = k_0$ viteza procesului fiind:

$$-\frac{d(Ce^{4+})}{dt} = k_0\,(Ce^{4+}).$$

Prezența unui catalizator va mări viteza de reacție (atunci cînd prezența lui nu modifică ordinul parțial al reacției) constanta luînd forma :

$$K = k_0 + k_c\ [\text{catalizator}]^n$$

In schimb introducerea unui inhibitor se va traduce prin scăderea vitezei reacției catalizate :

$$K = k_0 + k_c \left[\frac{(\text{catalizator})^n}{(\text{inhibitor})^n}\right]$$

deci :

$$-\frac{d\,(Ce^{4+})}{dt} = k_c \left[\frac{(\text{catalizator})^n}{(\text{inhibitor})^n}\right] (Ce^{4+}).$$

Cele două reacții, cea necatalizată și cea catalizată decurgînd în mod similar, viteza reacției globale va fi reprezentată de suma reacțiilor parțiale :

$$-\frac{d\,(Ce^{4+})}{dt} = \left(k_0 + k_c \left[\frac{(\text{catalizator})^n}{(\text{inhibitor})^n}\right]\right) (Ce^{4+}),$$

este coeficientul catalitic specific al catalizatorului, adică constanta de viteză pentru o unitate de concentrație al catalizatorului (de exemplu gama pe ml) și pentru unitatea de timp (minut). Expresia definitivă a constantei globale va fi :

$$K = k_0 + k_c \left[\frac{(\text{catalizator})^n}{(\text{inhibitor})^n}\right] \qquad (1)$$

Minutul fiind luat ca unitate de timp, K, are dimensiunile unei frecvențe și va fi exprimat în minute -1, iar k_c în minute —1 de către gama/ml. Viteza inițială a reacției crește cu concentrația inițială a C_0 al sulfatului ceric. Această viteză maximă la început descrește în cursul acesteia, tinzînd spre zero. Variațiile ΔC ale concentrației ionului ceric depind deci de intervalul de timp considerat Δt. In același timp $\Delta \log C$ deci $\Delta \log D$ este independent de intervalul Δt ales constant și de concentrația inițială. Deoarece $\log D$ variază liniar cu timpul, vom avea :

$$\Delta \log D = 0{,}434\ \alpha \cdot K \cdot t. \qquad (2)$$

Din ecuațiile (1) și (2) putem deduce principiul dozării inhibitorilor activității catalitice al ionilor de iod. Măsurarea densității optice D al amestecului de reacție sulfat ceric — acid arsenios, la intervale de timp constante Δt permite de a calcula $\log D$ deci K, α fiind deja cunoscut. k_0 fiind determinat în prealabil de reacția necatalizată, iar k_c în prezența unor cantități cunoscute de catalizator în prezența inhibitorului. Formula (1) va permite calcularea cantității de inhibitor căutat.

Pe baza principiului de mai sus sînt în curs cercetări pentru dozarea urmelor de mercur, argint, plumb, telur, cian, sulfocian și azotit.

Bibliografie

[1] *Willard-Young* : J. Am. Chem. Soc. 1928 *50* 375.
[2] *Gleu K.* : Z. Anal. Chem. 1933 *95* 305.
[3] *Sandel E. B.* și Kolthof *I.M.* : Mikrochim. Acta 1937 *1* 9.
[4] *Sandell-Kolthof* : J. Am. Chem. Soc. 1954 *56* 1426.
[5] *Chaney A. L.* : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1940 *12* 179.
[6] *Salter T., MakKai* : Endocrinology 1944 *35* 380.
[7] *Taurogg A., Chaikoff J.* : J. Biol. Chem. 1946 *163* 313.
[8] *Barcev S.* : J. Biol. Chem. 1948 *173* 715.
[9] *Hallmenn* : A. M. A. A. Int. Med *87* 817 1951
[10] *Harsha* : Ann. J. Med. Sci. *221* 626 1951
[11] *Rogers D.* și *Duharcic M.* : Analyst 1953 *72* 594.
[12] *Lisitzky* : Bull. Soc. Chem. Biol. 1955 *1* 19.
[13] *Lachiver F.* : Ann. Chem. *10* 1955 92.

★

КАТАЛИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (V)

Резюме

Определяется новое уравнение, на основе которого можно вывести закономерность дозирования ингибиторов каталитического действия иодовых ионов. Приводится ряд исследований, применяющих изложенную закономерность с целью дозировки следов ртути, серебра, свинца, телура, циана, сульфоциана и азотита.

★

DIE KATALYTIMETRISCHE ANALYSE V.

In diesem Artikel stellt der Verfasser eine neue Hypothese auf, woraus das Prinzip der Inhibatorendosierung der katalytischen Tätigkeit der Jodionen hervorgeht. Auf Grund des aufgestellten Prinzipes sind Untersuchungen im Gange um die Dosierung von Quecksilber, Silber, Blei, Telur, Cyan, Sulfocyan, und Nitrit Spuren durchzuführen.

DOCUMENTARE

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerile indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

STABILIZAREA CONȚINUTULUI DE IODURI ÎN SAREA IODATĂ, CU AJUTORUL CĂRBUNELUI ACTIV Pentru preîntîmpinarea pierderilor de iod la depozitarea sării iodate, se adaugă unul din următoarele amestecuri:

a) NaCl, iodură neorganică și cărbune activ;

b) NaCl, iodură neorganică, cărbune activ și amidon;

c) NaCl, una din iodurile următoare: KJ, NaJ, NH_4J, CaJ_2 și cărbune activ;

d) idem cu amestecul (*c*) dar cu adaos de amidon.

05—1—043

PROCEDEU ȘI APARATURĂ PENTRU OBȚINEREA NITRIȚILOR ALCALINI LIBERI DE NITRAȚI. Gaze nitroase calde, eliberate de ceața de HNO_3 și bine uscate în prealabil, sînt trecute printr-o serie de vase de absorbție dispuse consecutiv, în contracurent cu o soluție alcalină cu densitatea 35...50° Bé pînă cînd în primul vas de absorbție soluția devine neutră. Nitritul alcalin format este evacuat sub formă de suspensie.

05—1—044

NOI REZULTATE IN CHIMIA TRIOXIDULUI DE SULF La reacția clorurilor superioare metalice cu trioxid de sulf, se formează sulfați avînd starea de valență cea mai înaltă a metalului respectiv. De exemplu:

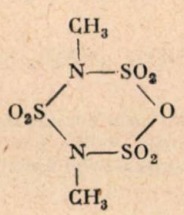
$$TiCl_4 + 6SO_3 \rightarrow Ti(SO_4)_2 + 2S_2O_5Cl_2 \text{ și}$$

$$2SbCl_5 + 14SO_3 \rightarrow Sb_2O(SO_4)_4 + 5S_2O_5Cl_2$$

Pe lîngă formularea compușilor de mai sus drept sulfați normali, ei pot fi considerați și ca oxi-polisulfați, cu compoziția $TiOS_2O_7$, respectiv $(SbO)_2S_4O_{13}$.

Pentru elucidarea compoziției acestor substanțe ele au fost tratate cu amoniac lichid. In cazul prezenței compușilor de tipul oxi-polisulfaților, SO_3 aditionat labil, trebuie să fie scindat, pe cînd sulfații normali care nu conțin SO_3 latent, nu reacționează cu amoniacul. Incercările au arătat că în cazul sulfatului de titan este vorba de un sulfat normal, sulfații similari ai antimoniului și ai wolframului sînt în curs de cercetare.

Din reacția trioxidului de sulf cu dialchilsulfamide s-a obținut anhidrida ciclică a sulfoacidului cu formula următoare:



05—1—045

FABRICAREA BIOXIDULUI DE CARBON PUR. Bioxid de carbon fără adaosuri de gaze necondensabile se obține prin oxidarea unei substanțe cu conținut de carbon la temperatura de 500...1 200°C cu oxizi metalici de valențe superioare (Fe_2O_3, V_2O_5, SnO_2), menținut în stare fluidizată prin suflare de CO_2 în zona de reacție; în aceste condiții, oxizii cu valențe superioare se reduc. Din partea superioară a zonei de reacție se evacuează CO_2, iar din partea inferioară oxizii, conținînd $\geqslant 10\%$ oxizi cu valențe superioare.

In zona de oxidare oxizii reduși sînt trecuți în oxizi superiori cu ajutorul unui curent de gaze conținînd O_2 (aer). In acest timp are loc o supraîncălzire pe seama căldurii de reacție. Oxizii superiori încălziți sînt evacuați din zona de oxidare prin suflarea unui curent de CO_2 pentru separarea gazelor necondensabile și se trimit pe cale pneumatică în zona de reacție.

05—1—046

HEXAMETAFOSFAT DE SODIU. 100 kg NaH_2PO_4 se topesc timp de 20 minute la 800°C într-un cuptor prevăzut cu doi electrozi de cărbune, prin care se trece un curent alternativ cu tensiunea de 200 V. Ca rezultat se obține o sare topită cu compoziția $Na_6P_6O_{18}$. Randamentul este de 91%.

05—1—047

FABRICAREA NITRAȚILOR DE ARGINT ȘI BISMUT Metalul măcinat se introduce într-o coloană închisă lucrînd la presiunea atmosferică. Din coloană se evacuează aerul, iar apoi cu ajutorul O_2 se pulverizează la partea superioară HNO_3. Cantitatea de O_2 se reglează în așa fel, încît toți oxizii de azot care se degajă în urma reacției să se transforme în HNO_3. Precipitatul de nitrat se strînge în mod continuu la partea inferioară a coloanei.

05—1—048

CHIMIA ELEMENTELOR *99, 100* și *101*. Pînă în prezent s-au obținut 14 izotopi din elementele 99 (Einsteinium, E), 100 (Fermium, Fm) și 101 (Mendelevium, Mv) conform tabelei de mai jos.:

Elementul	Timpul de înjumătățire α	Energia de dezintegrare β		
$^{246}99$	cîteva minute	—	—	K^2
$^{247}99$	7,3 minute	7,35	—	—
$^{253}99$	20 zile	6,61	—	
$^{254}99$	36 ore	—	1,1	
$^{254}99$	stabil	—	?	
$^{255}99$	~ 30 zile	—	?	β?
$^{256}99$	nu s-au publicat încă date			
$^{249}100$	~ 30 minute	7,7	—	
$^{250}100$	nu s-au publicat încă date			
$^{252}100$	nu s-au publicat încă date			
$^{254}100$	3,3 ore	7,2	—	
$^{255}100$	~ 15 ore	7,1	—	
$^{256}100$	~ 3 ore	dezintegrare spontană		
$^{256}100$	~ 0,5 — cîteva ore	dezintegrare spontană		

Recent au fost executate încercări asupra comportării chimice a elementelor E şi Fm folosind cantităţi imponderabile ale izotopilor $^{253}99$, $^{254}99$ şi $^{254}100$. S-a studiat comportarea ionilor trivalenţi ai acestor elemente faţă de schimbătorii lor de ioni, cu următoarele rezultate :

Schimbătorul de ioni folosit	Reactivul de eluare	Temperatura °C	pH	Lungimea coloanei	Ordinea de eluare
Dowex 50	Soluţie de citrat de amoniu	87	3,35± 0,05	15 cm	100—99—Cf—Bk—Cm—Am
Dowex 50	Soluţie de lactat de amoniu (0,4 m)	87	cca 4,5	5—6 cm	100—99—Cf—Bk (Cm, Am) ca mai sus dar o separare mai bună a elementului 99 şi 100
Dowex 50	Soluţie de lactat de amoniu (0,4m)	87	4,1—4,2	5—6 cm	(100, 99, Cf) Bk—(Am-Cm)
Dowex 50	12,5m HCl în 20 % alcool etilic	—	—	5 cm ∅ 3 mm	(100, 99, Cf)-Bk-(Cm,Am)
Dowex 1	13 m HCl în 20 % alcool etilic	—	—	5 cm ∅ 3 mm	(Cm, Am)-(99, 100)-(Bk)-(Cf) (acoperirea reciprocă a maximelor de concentraţie)
Dowex 1	Soluţie de tiocianură de amoniu 1 *n*	87	—	5—6 cm	

Faţă de reactivii analitici elementele E şi Fm au avut aceeaşi comportare ca lantanidele. Astfel ionii trivalenţi E^{3+} şi Fm^{3+} sînt coprecipitaţi cantitativ din soluţii puternic alcaline cu hidroxidul de lantan $La(OH)_3$ respectiv cu $Fe(OH)_3$, dacă concentraţia sărurilor totale este ridicată, şi în cazul cînd sînt absenţi acizii care pot forma săruri complexe cu aceste metale ca de exemplu : acidul lactic sau citric. Fluorura de lantan precipitată dintr-o soluţie de acid clorhidric sau azotic coprecipită cantitativ ionii E^{3+} şi Fm^{3+}.

Pînă în prezent nu s-a putut identifica în mod precis o altă stare de valenţă pentru aceste elemente decît cea trivalentă.

Incercările de oxidare a einsteiniumului cu persulfaţ de amoniu în prezenţa americiumului şi a curieumului la o stare de valenţă superioară au dat greş. Din punct de vedere teoretic este însă posibilă existenţa compuşilor tetravalenţi de tipul oxizilor MeO_2 aşa cum există aceşti oxizi în cazul americiului şi a curieumului.

05—1—049

CINETICA PRĂJIRII OXIDANTE A CROMITELOR Cinetica oxidării Cr_2O_3 în şarjele pentru fabricarea bicromatului s-a cercetat în funcţie de compoziţia spinelului de crom — $Cr(Mg.Fe)O.(Cr.Al.Fe.)_2O_3$ — la temperaturi de prăjiri de 900...1100°C.

S-a stabilit că viteza de oxidare scade odată cu mărirea conţinutului de Al_2O_3 şi Fe_2O_3 în spinelul de crom. Odată cu creşterea temperaturii diferenţa în viteza de oxidare a Cr_2O_3 din spinelul de diferite compoziţii devine din ce în ce mai mică. Sterilul conţinut în minereurile de crom precum şi excesul de CaO (pînă la cantitatea quadruplă faţă de cea teoretic necesară pentru legarea oxizilor cu caracter acid) nu exercită o influenţa notabilă asupra cineticii de oxidare a Cr_2O_3. Studiul influenţei grosimii stratului de şarjă la prăjire şi determinarea coeficientului de temperatură a vitezei de prăjire, a permis să se stabilească că în condiţiile de cercetare la 900°C procesul decurge în domeniul cinetic, atunci cînd grosimea stratului nu influenţează practic asupra vitezei de oxidare. La 1100°C, odată cu mărirea stratului de şarjă, viteza de oxidare este încetinită în mod simţitor prin difuzia O_2 prin pori. In domeniul 900...1400°C, viteza procesului este determinată în cea mai mare măsură de cinetica chimică.

05—1—050

PROBLEMELE PRELUCRĂRII MINEREURILOR ÎN JUGOSLAVIA. Sînt prezentate date asupra zăcămintelor de minereuri şi asupra organizării lucrărilor de cercetare privind prelucrarea acestor minereuri în Jugoslavia, precum şi rezultatele cercetării capacităţii de flotaţie a piritelor cu conţinut de molibden şi a minereurilor cu conţinut de sulfură de cupru. Minereurile de pirită cu molibden, cu 0,09—0,1 % Mo sînt supuse unei flotaţii colectoare cu xantat de etil (100—120 g/t) şi un spumant — ulei de flotaţie — (50—60 g/t). Concentratul de colectare este măcinat, pirita este depresată cu NaCN (~70 g/t) şi MoS este extras în concentratul de molibden cu un conţinut de 42—51 % Mo, obţinînd în cozi concentrat de pirită pur cu 50—51 % S. Extragerea Mo formează 70—75 %. Ulterior acest proces a fost perfecţionat şi a permis scăderea conţinutului de Mo în cozi, de la 0,025—0,015 % la un conţinut de Mo în concentrate ~ 47 % şi la o extracţie de ~ 84 % Mo. Pentru aceasta, măcinarea a fost efectuată pînă la 0,15 mm, iar flotaţia s-a efectuat cu un amestec de xantaţi de etil şi amil şi terpineol (50 g/t).

05—1—051

PERFECŢIONĂRI IN PROCESUL PRELUCRĂRII CU SODĂ A MINEREURILOR URANIFERE. Se arată posibilitatea extracţiei cantitative a uraniului dintr-o serie de minereuri de uraniu primare şi secundare (carnotitice) prin prelucrarea acestor minereuri cu soluţie de $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ sub presiune de O_2. Procentul de extracţie a uraniului este de 92—99 %. Timpul de extracţie este de 1—4 ore. Condiţiile optime de extracţie sînt : concentraţia Na_2CO_3 40—50 g/l, concentraţia $NaHCO_3$ 50—20 g/l, temperatura aproximativ 100°C, presiunea parţială de oxigen (cîte odată de aer) 1—2 at.

Este necesar să se lucreze cu minereuri fin măcinate. Vanadiul trece în soluţie împreună cu uraniul. V şi U se extrag de obicei prin neutralizarea soluţiei de sodă. Acest procedeu este legat de un număr mare de operaţiuni şi de un consum mare de reactiv. U poate fi, de asemenea, precipitat din soluţia de sodă cu un exces de NaOH. A fost studiată influenţa pe care o exercită următorii factori asupra unei precipitări complete : exces de NaOH, concentraţia Na_2CO_3 şi Na_2SO_4 în prezenţa vanadiului. S-a arătat că în prezenţa unor cantităţi mari de Na_2CO_3 sau V_2O_5 precipitarea uraniului este foarte îngreuiată, iar Na_2SO_4 favorizează precipitarea.

Dacă concentraţia V_2O_5 depăşeşte 2—3 g/l pocedeul devine inaplicabil. S-a propus un nou procedeu de precipitare a uraniului şi vanadiului din soluţii de sodă, prin prelucrarea soluţiilor cu H_2 sub presiune de 3,5—14 at, la 100...150°C, timp de cîteva ore în prezenţa prafului de Ni drept catalizator. Reacţiile decurg în modul următor :

$$UO_2(CO_3)_3^{4-} + H_2 \rightarrow UO_2 + CO_3^{2-} + 2HCO_3^-$$

şi

$$2\,VO_3^- + 2H_2 + 2HCO_3^- \rightarrow V_2O_5 + 2CO_3^{2-} + 3\,H_2O.$$

Praful de Ni se îndepărtează din amestecul de oxizi magnetici prin separare. Soluţia sodică poate fi reintrodusă în procesul de fabricaţie, după precipitarea uraniului şi vanadiului.

05—1—052

Chimie Organică

PERPARAREA γ- HEXACLORCICLOHEXANULUI PUR

Izomerul γ pur se poate obține dintr-un amestec de hexaclorciclohexani izomeri, cu ajutorul formării compusului complex cu dioxan. Amestecul trebuie să conțină cel puțin 40% izomer γ. La 1 kg de amestec care conține 750 g izomer γ se adaugă 750 g dioxan și se încălzește pînă la dizolvarea completă. Amestecul se răcește apoi sub agitare pînă la 10°C și compusul complex separat se obține prin filtrare. Rezultă 650 g cristale, avînd compoziția $C_4H_8O_2$. 2 γ — $C_6H_6Cl_6$. Dioxanul poate fi eliminat prin distilare în vid. Se obțin 480 g γ — hexaclorciclohexan pur, sub formă de reziduu. In loc de distilare în vid, compusul complex poate fi descompus prin recristalizare dintr-un solvent, ca de exemplu alcool metilic.

05—2—042

IODURAREA DIRECTĂ A HIDROCARBURILOR AROMATICE

Iodurarea directă a hidrocarburilor aromatice poate fi efectuată în mediu de acid acetic în prezența acizilor sulfuric și azotic.

De exemplu : 6,35 g iod și 7 g benzen se amestecă cu 20 cm^3 acid acetic glacial și 5,5 cm^3 acid sulfuric, apoi se adaogă 1,6 cm^3 acid azotic ($D = 1,4$) timp de 45 minute, la temperatura de 46°C, agitînd continuu ; se încălzește 15 minute, apoi se separă stratul uleios care conține derivatul iodurat și se distilă. Randament : 88%.

Ridicarea temperaturii peste 46°, reducerea cantității de acid acetic glacial, cît și mărirea cantității de acid azotic, favorizează formarea nitroderivaților. Lucrînd în condițiile indicate nu se obțin nitroderivați. Pentru obținerea randamentelor bune, este necesar ca amestecul de reacție să se agite bine cînd se adaugă acid azotic.

Prin acest procedeu s-a obținut iodbenzen, iodtoluen, iodclorbenzen, *p*-iodo-nitrotoluen.

05--2—043

NEUTRALIZAREA ACIZILOR SULFONICI.

Acizii alchilarilsulfonici sînt neutralizați cu carbonați alcalini. Acizii alchilarilsulfonici și soluțiile apoase de carbonați sînt pulverizați în partea superioară a unui turn, astfel încît contactul și reacția au loc într-un timp foarte scurt. CO_2 format se degajă în turn. Produsul neutralizat se colectează în partea inferioară a turnului sub formă de soluție apoasă și este pompat într-un al doilea vas, unde *p*H-ul este reglat dacă este necesar. Soluțiile apoase ale acizilor neutralizați sînt folosite pentru prepararea detergenților.

05—2—044

PRODUCȚIA GAZULUI DE SINTEZĂ PRIN CRACAREA GAZULUI NATURAL CU OXIGEN.

Sînt descrise pe scurt procesele pentru producerea gazului de sinteză din gaz natural, în special cracarea catalitică cu abur și oxidarea parțială, cu și fără catalizator. Apoi, este descris un proces prin care gazul natural este cracat într-un reactor peste un catalizator. Catalizatorul este pe bază de nichel, depus pe material refractar și activat cu alumină. Temperatura este limitată la 1200°. Negrul de fum este evitat la maximum și CH_4 în materialul catalizat (în efluent) este de 0,2%. Gazul natural este întîi saturat cu vapori de H_2O, preîncălzit cu material catalizat (efluent) din reactor și amestecat cu O și aer în proporțiile necesare pentru a produce gaz de sinteză NH_3. După conversia lui CO în alt reactor și după răcire, compușii sînt 72,4 H, 23,6 CO_2, 3 CO, 0,2 CH_4, 0,8% N (fără adăugarea aerului). Alimentarea fabricii era de 3550 m^3/hr de gaz natural pentru a produce 13 600 m^3/hr de gaz de sinteză. Consumul de O era de 0,6 m^3/m^3, de CH_4. Pentru a produce NH_3 aerul a fost amestecat cu O, fiind necesare numai 0,45 m^3/m^3 CH_4.

05—2—045

OXIDAREA IN FILM SUBȚIRE A ACIZILOR NAFTENICI ȘI A HIDROCARBURILOR AROMATICE.

Hidrocarburile naftenice și aromatice au fost separate din uleiuri reziduale prin adsorbția pe gel de silice (SiO_2) și *n*-parafinele și alte hidrocarburi cu punct de fierbere ridicat au fost separate din hidrocarburile naftenice și aromatice prin adsorbție pe cărbune activ. Naftenele au fost mai puțin greu de oxidat decît uleiul original. Capacitatea de oxidare a hidrocarburilor aromatice este în funcție de numărul de nuclee benzenice în moleculă și comportarea unei hidrocarburi cu un singur nucleu era similară cu aceea a naftenelor, în timp ce hidrocarburile aromatice bi-și triciclice erau mai greu de oxidat decît naftenele. Ambele, atît hidrocarburile aromatice bi- cît și triciclice inhibă oxidarea naftenelor, însă cele triciclice s-au dovedit a fi ceva mai eficace.

05—2—046

INDEPĂRTAREA ACETILENEI DIN AMESTECURI DE GAZE ȘI FORMAREA ACETALDEHIDEI DIN ACEASTA.

Pentru hidratarea C_2H_2 în curent de gaze foarte diluate la acetaldehidă, se folosește un catalizator de zinc. Astfel, un gaz care conține 0,79 C_2H_2, 12,5 CO, 4,5 CO_2, 16 O_2 și și 66,2% N fost trecut peste zirconat de zinc la o temperatură de 335...351°, cu presiune atmosferică, cu o viteză spațială de 470/vol/h și un raport de H_2O/C_2H_2 de 14. In șase ore cantitatea de acetaldehidă era de 15,1% raportat la acetilenă, s-a format, de asemenea, 10,3% în greutate polimer. Procesul este folositor în special pentru recuperarea lui C_2H_2 din gazele reziduale de la fabricarea negrului de fum și din gaze cu hidrocarburi bogate în olefine.

05—2—047

DETERMINAREA CALITĂȚII UNTUREI DE PORC BRUTE.

Calitatea unturei brute se determină printr-o probă indicativă asupra prezenței acizilor organici cu moleculă scurtă, acizi care conferă unturii un miros neplăcut. 50 g de untură brută, mărunțită cu foarfeca, se introduc într-o capsulă de porțelan, într-o etuvă la temperatura de 60°C pînă la topirea a 5 ml de grăsime. După filtrarea acesteia printr-un filtru de vată, se iau 2 ml într-o eprubetă, se adaugă 5 ml benzină distilată și 0,1 ml soluție apoasă de „roșu neutru". Amestecul se agită și după culoare se determină calitatea produsului : galben — stare normală, roșu — corespunde unui miros neplăcut. Se determină conținutul în grăsime după metoda rapidă, utilizată la analiza pielii și conținutul în umiditate — prin metoda antrenării cu un solvent sau prin uscare în etuvă la 105°C timp de 3 ore.

05—2—048

PROCEDEU PENTRU RIDICAREA PUNCTULUI DE TOPIRE A PETROLATUMULUI

Se propune un procedeu de ridicare a punctului de topire a materialelor vîscoase, de exemplu a petrolatumului cu păstrarea proprietăților lor (consisten ă gresantă, etc) care se deosebește prin faptul că petrolatumul și etilena sînt condensate în prezența unui catalizator organic peroxidic la temperatură destul de înaltă. Se recomandă a se adăuga, de asemenea, metale, ca magneziul, zincul, cadmiul sau mercurul, mărind prin aceasta randamentul, deoarece aceste metale acționează ca promotori ai catalizatorului. Petrolatumuri cu punct de topire joasă (44) pot fi transformate în ceruri cu punct de topire de 74°C.

05—2—049

OBȚINEREA CLORURII DE VINIL.

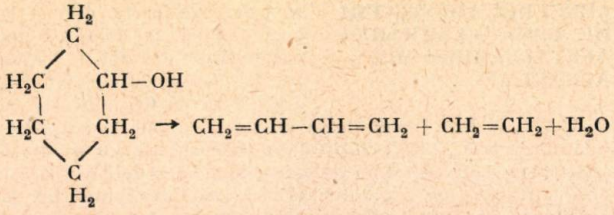
Clorura de vinil se obține din acetilenă și HCl gazos în prezența unui catalizator din săruri de Cu [CuCl, $CuCl_2$, $CuSO_4$, Cu $(NO_3)_2$] adsorbite din soluție pe cărbune activ. Reacția are loc la 100...200°C (130...185°). Se dizolvă 90 p

$CuCl_4$ în 269 p HCl (greutate specifică 1,19) şi se adaugă încetul cu încetul la 300 p cărbune de lemn activ granulat. Peste acest catalizator se trece sub încălzire gaz uscat de HCl. La atingerea unei temperaturi de 130...150° se trece un amectec din 5 volume de HCl gazos şi 4 volume CH ≡ CH cu o viteză de ~ 360 ml/min. In primele 32 ore, randamentul de clorură de vinil faţă de CH ≡ CH consumat este de 100%. După 108 ore, randamentul în $CH_2 = CHCl$ este de 95%.

Pentru obţinerea clorurii de vinil cu un randament aproape cantitativ, acetilena şi HCl gazos se amestecă cu catalizatorul ($HgCl_2$) la 150..200° şi amestecul obţinut se trece peste un suport fin dispers, avînd o mare suprafaţă activă (de exemplu cărbune activ, silicagel, alumină) la temperaturi sub 200°. Cantitatea de $HgCl_2$ în amestecul de gaze este calculată pentru ca pe suport să se depună sub 10% catalizator, (de obicei 2—5% din greutatea amestecului de gaze). $HgCl_2$ poate fi introdus direct în zona de reacţie, împreună cu gazul inert. Masa de contact rămîne activă un timp îndelungat.

05—2—050

OBŢINEREA PIROLITICĂ A BUTADIENEI DIN CICLOHEXANOL. Similar reacţiei de obţinere din ciclohexan, butadiena poate fi obţinută şi prin descompunere termică conform reacţiei :



Ca produs secundar se obţine etilena. Randamentul creşte paralel cu creşterea temperaturii pînă la 840°C. Temperaturi înalte la viteze parţiale reduse influenţează în mod nefavorabil randamentele. Conversiunea ciclohexanolului are loc cu randamente satisfăcătoare numai la vitezele parţiale de circa 300 mol/h/l. Din comparaţia pirolizei ciclohexanului cu cea a ciclohexanolului s-a putut constata că descompunerea ciclohexanolului dă rezultate mai slabe.

05—2—051

CONCENTRAREA SOLUŢIILOR APOASE DE FORMALDEHIDĂ. S-a brevetat un procedeu de concentrare a soluţiilor apoase de formaldehidă cu un adaos de eteri (dioxan, etc) sau alcooli (alcool etilic sau izopropilic) care formează amestecuri azeotrope cu apa de dizolvare a formaldehidei. Cu ajutorul acestei metode se pot obţine şi polimerii solizi ai formaldehidei.

05—2—053

DERIVAŢII FLUOROCARBONICI AI HEXAFLUORURII DE SULF. Prin fluorurarea electrochimică a compuşilor organici respectivi s-au obţinut următoarele combinaţii chimice fluorurate : $(C_4F_9)_2SF_4$; $C_4F_9SF_5$; $C_2F_5.O.C_2F_4 \cdot SF_5$; $F_4S.C_2F_4.O.CF_2.CF_2$ şi $F_5S.C_2F_4COF$. Derivaţii perfluoruraţi ai SF_6 sînt stabili pînă la 400°C. Prin piroliza compusului $(C_4H_9)_2SF_4$ într-un tub de nichel la 550°C se obţine aproape exclusiv n-C_8F_{18}. Acelaşi compus dă cu brom cu un randament de 58%, C_4F_9Br.

05—2—054

Chimie Analitică

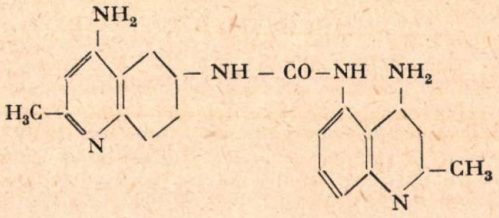
O METODĂ VOLUMETRICĂ SIMPLĂ PENTRU DETERMINAREA GLICERINEI Prin oxidarea glicerinei cu metaperiodat de sodiu se formează formaldehidă şi acid formic, care pot fi determinate prin titrare cu un alcali. Zaharurile şi polialcoolii deranjează reacţia, însă aceasta nu constituie un impediment, deoarece aceşti compuşi nu sînt prezenţi în produsele secundare provenite de la fabricarea săpunului şi de la scindarea grăsimilor cu un conţinut de glicerină. Determinarea se execută în modul următor :

La o probă cu un conţinut de circa 0,7—0,8 g glicerină din care au fost eliminaţi în prealabil acizii graşi, se adaugă 50 ml apă şi 1 ml acid clorhidric soluţie molară ; se fierbe timp de 3 minute, pentru eliminarea bioxidului de carbon, se închide cu un tub cu calce sodată şi se răceşte. Apoi se neutralizează un hidroxid de sodiu 0,1 n în prezenţa a 0,2 ml soluţie de roşu de fenol, se adaugă 150 ml soluţie de metaperiodat de sodiu puriss. 3,33% se închide din nou, se lasă în repaos în întuneric timp de 30 minute ; se adaugă pentru distrugerea excesului de periodat 5 ml etilen glicol şi se lasă din nou în întuneric timp de 20 minute.

După aceea se titrează acidul formic cu NaOH 0,1 n pînă la coloraţia roză, barbotînd azotul liber de bioxid de carbon prin soluţie. Se recomandă executarea unei probe oarbe. 1 ml NaOH 0,1 n corespunde cu 9,209 ml glicerină.

05—3—012

DETERMINAREA EXTRACTELOR TANANTE LIGNINICE Pentru determinarea acizilor lignosulfonici metoda cu filtru clopot nu este recomandabilă, deoarece pulbera de piele folosită la analiză se umflă şi se dizolvă parţial. Deoarece, nici metoda agitării nu dă rezultate ireproşabile, s-au executat încercări de precipitare cu ajutorul bazelor organice şi în special, cu un derivat al ureei, surfen :



Acizii lignosulfonici pot fi precipitaţi cu surfen în soluţie de acid clorhidric, la $pH = 2,0$. Printr-o fierbere scurtă precipitatul se aglomerează şi astfel devine mai uşor filtrabil. Precipitatul conţine 61—62% acizi lignosulfonici şi conţinutul în acizi lignosulfonici poate fi aflat prin determinarea conţinutului în azot al precipitatului, ştiind că surfenul conţine 22,5% azot.

05—3—013

DETERMINAREA SULFATULUI CU AJUTORUL CROMATULUI DE BARIU. S-a elaborat o nouă metodă volumetrică pentru determinarea rapidă a ionului sulfat în săruri. Soluţia fierbinte de analizat se amestecă cu o soluţie de cromat de bariu slab acidulată cu acid clorhidric şi se fierbe timp de un minut. După răcire şi neutralizare cu o soluţie apoasă de amoniac, se adaugă un exces de amoniac, care se elimină apoi prin fierbere. Precipitatul format din sulfat de bariu şi cromat de bariu se filtrează şi se spală. La filtratul cald se adaugă iodură de potasiu şi cîte 5 ml acid clorhidric, pe fiecare 100 ml filtrat. Iodul pus în libertate se filtrează cu o soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 n. In absenţa ionilor de fier, nichel şi zinc, neutralizarea poate fi executată cu carbonat de calciu liber de sulfaţi.

05—3—014

UN REACTIV SPECIFIC PENTRU MERCUR MONOVALENT. Ionii de mercur monovalent dau cu dimetil-5, 5-ciclohexandion-1,3 la pH 1,5-2,0 un precipitat alb cenuşiu, solubil în acid azotic n. Fierul trivalent dă la acelaşi pH o coloraţie maron care dispare la reacţie mai acidă. Cu ajutorul noului reactiv se pot identifica încă — 8,7 γ Hg într-o picătură de lichid (0,05 ml) în cazul cînd nu sînt prezente alte săruri. Reacţia poate fi executată şi în prezenţa fierului dacă se adaugă lichidului un cristal de fluorură alcalină. Avînd în vedere că compoziţia precipitatului se schimbă de la caz la

caz, acesta trebuie să fie dizolvat din nou în acid azotic în cazul cînd se cere o determinare cantitativă. Din soluţie se poate apoi determina pe altă cale mercurul monovalent.

05—3—015

ELABORAREA UNEI METODE RAPIDE DE DETERMINARE A CROMULUI IN OŢEL. Metoda de determinare a cromului în oţel a fost modificată prin utilizarea, pentru dizolvarea cantităţii de oţel cîntărite, a unui amestec de acizi.

2 g strunjitură se dizolvă într-un amestec de acizi (cîte 1 l H_2SO_4 concentrat, HNO_3 şi H_3PO_4 + 3,75 l apă) se adaugă — 200 ml apă clocotindă, 25 ml soluţie de $KMnO_4$ de 1%, se fierbe 4 minute se adaugă cu precuaţie 25 ml HCl diluat şi se fierbe 2—3 minute. După răcire se adaugă un exces de soluţie titrată de $FeSO_4$ şi se retitrează cu soluţie de $KMnO_4$.

Determinarea durează 12—15 minute. Eroarea este < 5%.

05—3—016

DETERMINAREA IODOMETRICĂ A CUPRULUI ŞI A FIERULUI. Se descrie o nouă metodă de determinare iodometrică consecutivă a cuprului şi fierului în aceeaşi porţiune de soluţie analizată. Fierul este transformat în hexafluorură complexă, care în mediul de acid acetic este destul de stabilă. Se adaugă soluţie de KJ şi se titrează cu soluţie de $Na_2S_2O_3$. Cantitatea de J separată este echivalentă cantităţii de cupru. După titrare, soluţia este acidulată cu H_2SO_4 pentru distrugerea complexului de hexafluorură de fier şi se titrează din nou iodul separat. Eroarea determinării a 0,044—0,264 g cupru este de ± 0,4%. La determinarea fierului, concentraţia lui după diluare trebuie să fie de < 0,56 g/l, iar concentraţia acidului sulfuric > 0,1 *n*.

05—3—017

METODĂ RAPIDĂ COMPLEXOMETRICĂ PENTRU DETERMINAREA SULFAŢILOR Substanţa care corespunde unei cantităţi de 5—10 mg sulfaţi se dizolvă în 3—5 ml apă, i se adaugă atît alcool etilic cît este necesar pentru obţinerea unei soluţii cu circa 60% alcool şi se neutralizează faţă de roşu de metil cu o soluţie diluată de amoniac. La această soluţie se adaugă 6—8 ml soluţie tampon (conţinînd 50 g clorură de amoniu şi 400 ml amoniac, soluţie concentrată într-un litru şi 15—20 mg indicator (1 g negru eriocrom mojarat foarte bine cu 100 g clorură de potasiu). Soluţia se colorează cu un adaos de o picătură soluţie de clorură de magneziu 0,05*M* în roşu violet şi se ajustează cu o soluţie de complexon III 0,1*M* la coloraţie verzuie-albastră. Se titrează cu o soluţie de clorură de bariu 0,01 *n* sub agitare energică. După fiecare picătură se aşteaptă depunerea precipitatului (ceea ce merge foarte repede) pentru a putea observa coloraţia soluţiei, care la sfîrşitul titrării devine bordo. Sfîrşitul titrării poate fi observat şi mai uşor dacă soluţiei i se adaugă un volum egal de tetraclorură de carbon, deoarece în acest caz precipitatul sedimentează mai repede şi coloraţia soluţiei clare poate fi mai uşor observată pe deasupra stratului inferior alb tulbure.

05—3—018

O METODĂ IODOMETRICĂ DE DETERMINARE A TIOCIANURILOR. Determinarea iodometrică a tiocianurilor se poate executa cu o exactitate de ± 0,2% la titrările unde se întrebuinţează soluţii 0,01—0,05 *n*. Soluţia diluată de rodanură de analizat se introduce într-un balon de 240 cm^3 cu dop rodat, apoi i se adaugă o soluţie de iod 0,1—0,01 *n* în exces şi 50 ml soluţie tampon de borax (*p*H 9—10) care se prepară prin dizolvarea unei cantităţi de 8 g borax şi 4 g acid boric în 100 ml apă. Se răceşte cu ghiaţă şi se retitrează după un repaos de 30 minute cu o soluţie de arsenit 0,1 *n*, folosind amidon drept indicator.

05—3—019

DETERMINAREA CANTITĂŢILOR MICI DE NITRAT ŞI NITRIT IN SOL. La o cantitate de circa 5 g probă de analizat uscat se adaugă 20 ml acid acetic 10%, se încălzeşte 3—5 minute la 70°C, se filtrează şi se lasă în repaos pînă a doua zi. Pentru determinarea nitritului se diluează cu acid acetic 10%, o parte alicotă pînă la 8,4 ml, i se adaugă 0,2 ml acid clorhidric (1 :1), 1 ml dintr-o soluţie de sulfanilamidă 0,2% şi apoi după 3 minute 0,2 ml soluţie de sulfaminat de amoniu. Coloraţia se măsoară după un repaos de 1—2 minute, folosind un filtru verde-albastru (de exemplu Spekker nr. 6). Apoi se adaugă la probă 0,2 ml dintr-o soluţie de clorhidrat de *N*-1-naftil etilendiamină şi se măsoară după 3 minute din nou cu acelaşi filtru. Din diferenţă, pe baza curbei de etalonare, se poate calcula conţinutul în nitrit.

Pentru determinarea nitratului, acesta trebuie să fie eliberat de nitrit. In acest scop se adaugă la o cantitate de 5 ml din extractul de sol, 0,5 ml soluţie de uree 10% şi se încălzeşte timp de 2—3 minute la 60°C. La această soluţie se adaugă 1 ml soluţie de 2,4 — xilenol 1% în acid acetic glacial, se încălzeşte timp de 30 minute la 34°C şi se introduce această soluţie într-o pîlnie de separare spălînd vasul cu 80 ml apă, care se adaugă la soluţia din pîlnie. Se agită cu 10 ml toluen şi se separă faza apoasă, apoi se spală din nou stratul toluenic cu 10 ml apă. După aceea stratul toluenic se agită timp de 2—3 minute cu 10 ml soluţie de hidroxid de sodiu 0,4 *n*.

Se măsoară colorimetric cu un fotometru Spekker în ultraviolet, folosind filtrul nr. 7.

05—3—020

PREPARAREA ŞI INTREBUINŢAREA SCHIMBĂTORILOR DE IONI, CARE CONŢIN COMPLEXONI IN MOLECULA LOR. Prin condensarea complexonilor în molecula răşinilor schimbătorilor de ioni s-a putut obţine separarea cationilor în scopuri analitice. Drept complexoni s-au întrebuinţat acidul *o*-ciclohexandiamino-tetraacetic, acid antranildiacetic şi acidul *m*-fenilendiamino-tetraacetic. A fost sintezat un schimbător de ioni din acid *m*-fenilendiamino-tetraacetic, rezorcină şi formaldehidă. Cu ajutorul acestei răşini s-a realizat separarea analitică a ionilor metalelor alcaline pe lîngă ionii de Cu^{++} Co^{++} şi Ni^{++}. In acest scop s-a întrebuinţat o coloană dublă a cărei parte superioară a fost umplută cu schimbătorul cu complexon, iar partea inferioară cu un schimbător de anion foarte bazic în forma hidroxilică. Clorurile metalelor alcaline au fost eluate din coloana superioară cu acid clorhidric foarte diluat. Acestea au pus în libertate în coloana inferioară o cantitate echivalentă de ioni de hidroxil, care au fost determinaţi prin tritare. Metalele grele au fost eluate cu acid clorhidric 2 *n*. Ionii Co^{++} şi Ni^{++} au putut fi separaţi cantitativ cu HCl 0,01 *n*.

05—3—021

Agrochimie

NOI SUBSTANŢE FUNGICIDE O nouă substanţă antibiotică a fost preparată din miceliul şi filtratul unui soi de actinomicete. Streptomices filipinesis care a fost izolat dintr-un sol din insulele Filipine. Această substanţă acţionează ca fungicid, fără a ataca însă plantele bolnave.

Din punct de vedere chimic, noua substanţă denumită filipina, este o polienă conjugată, cristalină, de culoare galbenă, avînd formula chimică brută $C_{30}H_{50}O_{10}$. Este interesantă absenţa azotului, sulfului şi a halogenurilor din molecula acestei substanţe antibiotice, cum şi proporţia mare între oxigen şi carbon. Filipina este activă şi contra unor protozoare, nu însă contra bacterilor.

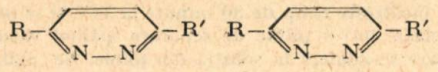
05—7—005

Biochimie și medicamente

BACITRACINA După cum s-a stabilit, bacitracina formează geli cu diferite substanțe chimice. 2 g de bacitracină, dizolvate în 5 ml apă, alcool, acetonă sau în amestecul lor, formează un gel în prezența a 200 mg de anetol, anizol, aldehidă cinamică și izosafrol. Timpul necesar pentru formarea gelului diferă în funcție de substanța folosită. Gelul nu se formează în prezența mentolului, izopropilbenzenului, benzocainei, a acizilor ascorbic și oleic, eugenolului, izoeugenolului și safrolului.

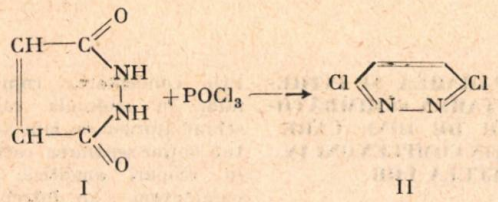
04—5—019

PIRIDAZINE S-au preparat o serie de piridazine substituite cu formula generală :



unde radicalii R, R', R'' pot fi Cl, -O-alchil; alchil, NH_2 — — NH — NH_2, $NH_2C\ H_2SO_4$.

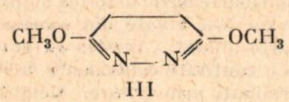
Aceste substanțe se prepară plecînd de la hidrazida maleică care reacționează cu $POCl_3$, dînd 3,6 diclor piridazină (II)



I II

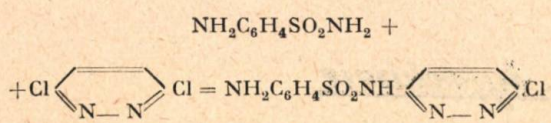
3,6-Diclor piridazina se purifică prin sublimare în vid Derivatul bromurat se obține prin acțiunea PB_{r_5} asupra hidrazidei maleice.

Prin acțiunea alcoolaților asupra 3,6-diclor piridazinei (II) se obțin mono și di-alcoxi derivați; 3,6 metoxi piridazina III are acțiune anticonvulsantă.



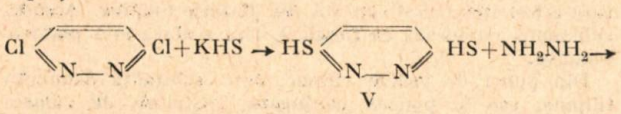
III

Sulfamidele substituite cu radicalul piridazină se prepară prin acțiunea sulfamidei asupra 3,6 diclor-piridazinei.

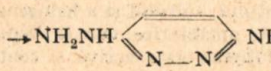


IV

Dihidrazido-piridazina care se prepară din produsul V prelungește acțiunea substanțelor hipotensive (acțiunea depot)



V



04—5—020

ESTERII ACIZILOR SULFOALIFATICI CU ACȚIUNE TERAPEUTICĂ. Pentru tratamentul cancerului se propune întrebuințarea esterilor glicolilor cu $CH_3 — SO_3H$ și $C_2H_5 — SO_3H$ cu următoarea formulă generală :

$(CH_2)_n\ (OSO_2R)_2$ în care :

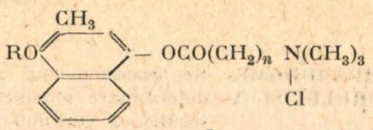
n este 2—10

R — CH_3 sau C_2H_5

De exemplu 1,2 — dimetansulfoniloxietan se obține prin acțiunea CH_3SO_2Cl asupra etilenglicolului, în prezența piridinei la temperatura de 20°C, timp de o oră (p.t. 45...46°C)

05—5—021

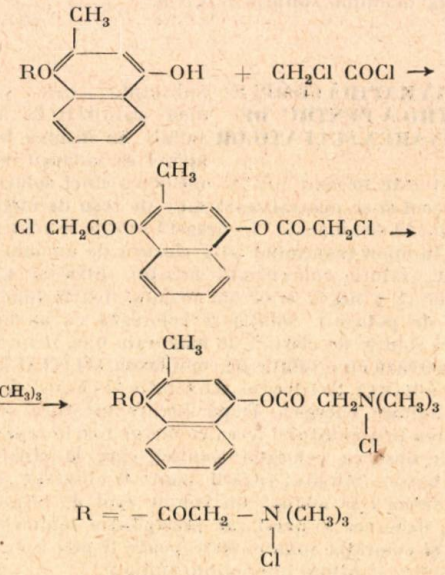
DERIVAȚI DE *2*-ALCHIL—*1,4*-NAFTOCHINONĂ. Sărurile de amoniu cuaternare cu formula generală I au acțiune asemănătoare cu a vitaminei K



I

unde : R este H sau —CO— $(CH_2)n—N(CH_3)_3$ $n = 1—3$ (Cl)

Aceste substanțe se obțin prin acțiunea clorurii acidului monocloracetic (sau o clorură acidă superioară) asupra 1,4-dioxi-2-metilnaftalinei; produsul de condensare se tratează cu o amină terțiară, obținîndu-se compusul I



R = — $COCH_2 — N(CH_3)_3$ (Cl)

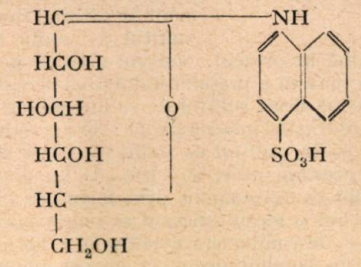
Produsul se prezintă sub formă de ace incolore care se descompun la 220°C.

05—5—022

OBȚINEREA DERIVAȚILOR ACIDULUI α-NAFTILAMINO — *4*-SULFONIC Derivații acidului α-naftilamino-4-sulfonic pot fi utilizați în tratamentul sau prevenirea hemoragiilor.

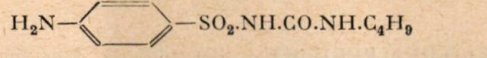
Acești derivați cu formula generală 1,4 NHR $C_{10}\ H_6SO_3\ X$, (unde R-radical glucozil, galactozil, xilozil sau un radical polizaharid) se obțin prin condensarea acidului 1,4-aminonaftilsulfonic cu hidrați de carbon în mediu apos sau într-un solvent anhidru la încălzire în prezența unui agent de deshidratare ($ZnCl_2$, $KHSO_4$, NH_4Cl).

De exemplu : 12,2 g de 1,4 $NH_2C_{10}H_6SO_3Na$, 10 g de glucoză anhidră, 600 cm³ de alcool şi 1 g de NH_4Cl se fierb 2 ore; se obţine un glicozid fără acţiune toxică cu $(\alpha)_D^{18°} = -115°$



05—5—023

INLOCUIREA INSULINEI CU O NOUĂ SULFAMIDĂ CARE POATE FI ADMINISTRATĂ PER ORAL La cercetarea acţiunii terapeutice a unor noi sulfamide s-a putut constata că *n*-butil sulfanililuree :

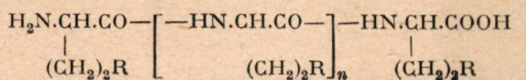


administrată per oral micşorează foarte accentuat conţinutul în gluzoză a sîngelui. S-a putut constata că această substanţă este un medicament antidiabetic eficace, neavînd nici un efect secundar asupra bolnavilor. Aceste constatări au fost bazate pe încercările clinice efectuate asupra unui grup de 80 de bolnavi.

05—5—024

POLIPEPTIDE BAZICE CU ACŢIUNE VIROSTATICĂ Se ştie că poli-*L*-lisină (I) are o acţiune aglutinantă asupra unor virusuri. Din punct de vedere practic însă, acest polipeptid nu poate fi întrebuinţat în terapie, fiind repede distrus de enzimele proteolitice. Pe baza faptului că substanţa antibiotică polimixină conţine numeroase radicale, α, γ-diaminobutirice legate peptidic, autorii au fost de părere că polipeptidele puternic bazice, sintezate din α-amino acizi nenaturali, pot să aibă un efect virostatic, cu atît mai mult cu cît aceştia probabil nu vor fi atacaţi de enzimele proteolitice.

Pentru a examina justeţea acestei ipoteze s-au sintetizat unele substanţe polipeptidice de tipul :



unde R înseamnă în I.-$CH_2.CH_2.NH_2$; în II. — COOH; în III — $COOCH_3$; în IV. — $CO.NH.NH_2$; în V. — NH_2 şi în VI. — $CO.NH.CH_2.CH_2.NH_2$

Substanţa (V) o poli-*L*-oisnor-lizină a fost obţinută din acidul α-poli-*L*-glutamic (II) sub forma unui polipeptid uşor solubil în apă. Acest compus nu are un efect pronunţat ca inhibitor de creştere asupra unor specii de bacteriofagi. In schimb polipeptidul (VI) obţinut din esterul (III) cu hidrat de etilendiamină la 120°C opreşte complet creşterea bacteriofagilor T_6, T_5 şi T_7 la concentraţii de 14 γ/ml. Hidrazida bazică (IV) nu are nici un efect. Cercetarea acţiunii polipeptidelor bazice asupra virusurilor zoopatologici este în curs.

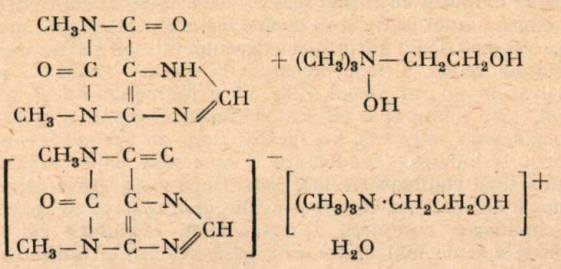
05—5—025

TEOFILINAT DE CHOLINA In vederea obţinerii unui preparat de teofilină care să nu aibă acţiunile secundare ale acesteia — iritaţii gastrice anovexie — s-a preparat teofilinatul de cholină. Produsul obţinut este solubil în apă, păstrează acţiunea teofilinei, neavînd acţiuni secundare, din cauza cărora aplicarea teofilinei este limitată.

Prepararea : 18 g de teofilină anhidră (0,1 mol) se adaugă la 38,7 g de soluţie apoasă de cholină — bicarbonat de 47%. Se amestecă la 80....90° pînă ce încetează degajarea bioxidului de carbon şi se obţine o soluţie limpede.

Se distilă sub presiune redusă la temperatura de 50.. ...55°, culegînd 15 cm³ de apă; apoi se adaugă 100 cm³ de 2 propanol şi se distilă, colectînd 50 cm³ de distilat-propanol-apă, în vid. In timpul distilării se precipită o substanţă solidă cristalină. Se lasă să se răcească lent pînă la temperatura camerii, apoi se răceşte la + 5° C.

Se filtrează, se spală de două ori cu cîte 5 cm³ de 2-propanol şi se usucă în vid. Se obţină 21,8 g de substanţă (77,0%). Se mai distilă 15 cm³ de 2-propanol, obţinîndu-se încă 4 g de substanţă. (Randamentul ajunge la 90,5%).



Prin această metodă se prepară şi 8-bromteofilinat, 8-nitroteofilinat şi 9-cloroteofilinat de cholină.

05—5—026

Probleme diverse

TĂIEREA TUBURILOR DE FIER CU AJUTORUL FLUORURILOR DE HALOGENI In industria petroliferă, la foraj se iveşte de multe ori necesitatea tăierii unor tuburi în mare adîncime. S-a constatat că prin stropirea locului respectiv cu trifluorura de clor (ClF_3), cu ajutorul unei duze speciale, sub presiune, se poate tăia uşor tubul. Se folosesc actualemente în acest scop cantităţi mari de halogenuri.

05—6—017

HIDROFOBIZARE CU AJUTORUL METILSILICONATULUI DE SODIU S-a obţinut un nou produs de silicon solubil în apă, metil siliconatul de sodiu $[CH_3Si(OH)_2O]^- Na^+$ care se întăreşte la aer fără încălzire.

Acest nou produs se întrebuinţează în special pentru impregnarea zidurilor. Un mare avantaj constituie faptul că metilsiliconatul de sodiu nu este inflamabil şi poate fi folosit în încăperi nearisite. Metilsiliconatul de sodiu poate fi folosit atît pe construcţii umede, cît şi pe mortar proaspăt aplicat. Spre deosebire de răşinile siliconice, metilsiliconatul de sodiu poate fi amestecat cu diverse materiale anorganice. Din cauza alcalinităţii mari compusul nu este adecvat pentru impregnarea hîrtiei şi a textilelor. Se poate folosi însă, cu succes ca adaos la vopsele emulsionate pe bază de cazeină şi răşini alchildice.

50—6—018

ELIMINAREA OXIGENULUI DIN SOLUŢII CU AJUTORUL RĂŞINILOR SCHIMBĂTOARE DE ELECTRONI Eliminarea oxigenului din soluţiile apoase în laborator poate fi uşor realizată prin barbotarea azotului liber de oxigen prin ele. Acest procedeu însă nu poate fi realizat industrial în mod economic. Problema eliminării oxigenului din apele de alimentare ale cazanelor este foarte importantă şi nu este rezolvată pe deplin satisfăcător nici pînă în prezent. La metodele mecanice nu se poate elimina complet oxigenul, iar la cele chimice este nevoie de un consum de chimicale,

Pentru înlăturarea acestor neajunsuri, s-au făcut încercări cu un schimbător de electroni (rășini redox), obținut prin policondensarea hidrochinonei cu fenol și formaldehidă. Această rășină este foarte stabilă în mediu acid și neutru. Rășina obținută are structura hidrochinonică și se oxidează în prezența oxigenului, transformîndu-se în chinone :

$2\ H_2Q + O_2 \rightleftarrows Q + 2\ H_2O$ (Q = rășina schimbătoare de electroni).

Intrebuințarea practică a rășinei depinde de viteza de reacție a transformării structurii hidrochinonice în cea chinonică. De aceea s-a procedat la determinarea capacității de absorbire a oxigenului după două metode diferite, și anume : 1) după o metodă dinamică, prin trecerea apei printr-o coloană umplută cu rășina redox și determinarea conținutului în oxigen a apei ieșite și 2) după o metodă statică prin urmărirea volumetrică a adsorbției oxigenului într-un sistem închis.

Rășina redox a fost preparată în modul următor : s-au dizolvat în 30 ml alcool etilic 5,5 g hidrochinonă și 4,7 g fenol, s-au adăugat 6 ml acid clorhidric concentrat și 12 ml formaldehidă soluție și s-a încălzit timp de 1½ oră la 60°C pentru terminarea condensării și apoi mai departe pentru desăvîrșirea condensării, încă 3 ore. După mojarare și cernere, rășina a fost extrasă cu alcool metilic, apoi spălată cu apă pînă la eliminarea completă a metanolului, acidulată cu acid sulfuric n și de mai multe ori supusă oxidării și reducerii cu soluții de sulfat feric 0,1 n, respectiv cu o soluție de clorură de titan 5 %. Capacitatea de reducere-oxidare a rășinei a fost de circa 4 miliechivalent/g.

La măsurarea capacității absorbirii oxigenului după metoda dinamică, s-a trimis apă printr-o coloană de 700 mm lungime și circa 30 mm diametru, umplută cu rășina redox de o granulație de 0,5—0,2 mm pînă la înălțime de 600 mm. Capacitatea totală de reducere-oxidare a stratului de rășină a fost de circa 1,5 echivalente.

La o viteză de curgere de 6 ml/min a unei soluții tampon fosfat, avînd pH-ul = 7 la o temperatură de 20°C, printr-o coloană umplută cu o rășină proaspăt redusă, s-a găsit după părăsirea coloanei cel mult 5.10^{-5} mg O_2/l. După ce s-au scurs 10 l din soluție, conținutul în oxigen a crescut repede și apoi a pierdut complet capacitatea de absorbție. Este interesant de remarcat că după un repaos de 24 ore, s-a putut observa o autoregenerare a coloanei, probabil printr-o reacție între straturile oxidate exterioare cu straturile din interiorul grăunțelor de rășină.

Deoarece nici la micșorarea vitezei de curgere a soluției nu s-au putut obține rezultate satisfăcătoare, s-a încercat mărirea vitezei de reacție prin ridicarea temperaturii soluției la 45°C. In acest caz, la o viteză de curgere de 8 ml/min s-a putut reduce conținutul în oxigen la $2{,}5.10^{-5}$ mg O_2/l și pierderea capacității de absorbire a avut loc abia după ce au trecut prin coloană 19 l soluție.

Cercetările executate după metoda statică au arătat, de asemenea, că viteza de absorbție a rășinei redox este nesatisfăcătoare la temperatura de 20°C.

Pe baza cercetărilor întreprinse se poate constata că rășina sintetizată, poate fi folosită cu succes în laborator pentru eliminarea oxigenului din soluții. Pentru a putea fi folosită industrial, este nevoie de a sintetiza un produs cu o viteză de reacție mai mare, avînd totodată și o stabilitate chimică mai mare.

05—6—019

ELIMINAREA OXIGENULUI DIN APELE DE ALIMENTARE ALE CAZANELOR CU AJUTORUL HIDRAZINEI

Intrebuințarea hidrazinei pentru eliminarea oxigenului din apele de alimentare ale cazanelor cu abur a crescut foarte mult în ultimul timp, înlocuind sulfitul de sodiu care a fost întrebuințat pînă în prezent. Motivul este pe de o parte că prin reducerea masivă a prețului hidrazinei aceasta a devenit efectiv mai ieftină decît sulfitul de sodiu, luîndu-se în considerare că 1 kg hidrazină înlocuiește 20—30 kg sulfit de sodiu ; iar pe de altă parte, sulfitul de sodiu nu poate fi folosit cu siguranță la presiuni peste 80—100 at. La aceste presiuni sulfitul de sodiu se descompune prin formarea bioxidului de sulf corosiv, avînd și inconvenientul că poate cauza depuneri de săruri. La o descompunere eventuală a hidrazinei nu se formează nici un compus nociv, ci numai amoniacul nedăunător. La reacția hidrazinei cu O_2 se formează numai azot și apă, deci conținutul în săruri nu crește. Pentru a elimina complet oxigenul din apă este necesar un adaos de $0{,}1.10^{-4}$ % hidrazină, sub formă de hidrat de hidrazină.

05—6—020

APRECIEREA PERICOLULUI DE INCENDIU AL LICHIDELOR COMBUSTIBILE.

Pericolul de incendiu prezentat de lichidele inflamabile este determinat de temperatura de inflamare și de limitele de concentrație în care are loc explozia. Aceste caracteristice nu sînt precise și se caracterizează prin multe abateri la una și aceeași substanță. TNIIPO (Institutul Central de Cercetări Științifice pentru Protecția contra incendiilor) a elaborat o nouă metodă de apreciere a lichidelor inflamabile, după limitele de temperatură ale capacității de explozie, constînd în determinarea capacității de explozie a vaporilor saturați a lichidului cercetat. Capacitatea inferioară de explozie corespunde temperaturii reale de inflamare. Capacitățile de explozie determinate în mod experimental pot fi recalculate în limitele de concentrație a exploziei după formulele : $LI = P_{ti} \cdot 100/P$ și $LS = P_s \cdot 100/P$, unde : LI și LS — limitele de concentrație inferioare și superioare în volum ; P_{ti} și P_{ts} — tensiunea de vapori la temperaturi corespunzînd limitelor de temperatură inferioare și superioare ; P — presiune atmosferică.

Se dau date asupra limitelor de concentrație în funcție de limitele de temperatură ale capacității de explozie.

06—6—021

ACTIVAREA METALELOR ALCALINE.

Pentru realizarea reacțiilor chimice organice cu ajutorul metalelor alcaline, acestea sînt activate cu urme pînă la 1 % — de Cu, Ag, Sn, sau Pb. Pentru acest scop se prepară amalgamele acestor metale care se dizolvă în metalul alcalin topit.

In cazul cînd metalul de activare este Cu, și metalul alcalin este Na, atunci se ia un raport între Hg și Cu de 5 :1.

05—6—022

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE

Descoperirea în U.R.S.S. a unui antibiotic de zece ori mai puternic decît penicilina. Cu prilejul unei recente vizite în Anglia, o delegaţie de şase personalităţi ale medicinei sovietice, a făcut cunoscut faptul că profesorul G. F. Gause, directorul Institutului de cercetări pentru antibiotice şi dr. Brazhnikova, au obţinut, încă din anul 1951, un nou antibiotic, pornind de la o specie de ciuperci necunoscută pînă atunci, actinomyces subtropicus.

Acest antibiotic, care a fost denumit de cercetătorii sovietici albomicina, acţionează asupra stafilococilor care rezistă la toate antibioticele, asupra streptococilor şi a bacililor coli. De asemenea, albomicina s-a dovedit foarte activă faţă de pneumococi, eficacitatea ei extinzîndu-se în toate cazurile de pneumonie infantilă, dezinterie, peritonită sau rujeolă, etc. Bacilii tuberculozei şi a febrei tifoide nu sînt distruşi de către albomicină.

In comparaţie cu penicilina, care îşi pierde activitatea sa la o diluţie de 1 : 80 000 000, albomicina îşi păstrează activitatea chiar la o diluţie de 1 : 700 000 000, iar în doze mari nu prezintă nici o toxicitate, fiind foarte bine tolerată de organism.

Spre deosebire de alte antibiotice, care prin asociere îşi pierd valoarea lor terapeutică, albomicina intensifică acţiunea penicilinei şi a streptomicinei. Indiferent de modul de administrare, prin injecţii subcutanate, intravenoase sau rahidiene, albomicina se combină cu proteinele din serul sîngelui şi antrenată în aparatul circulator, ea acţionează într-un timp foarte scurt, cantitatea de antibiotic introdusă în exces, fiind eliminată repede.

Se pare că acest preţios antibiotic, de 10 ori mai puternic decît penicilina, care are în constituţia sa 7 aminoacizi, din care unul nu a putut fi încă identificat şi 4,16% fier, îşi datorează proprietăţile sale terapeutice fierului legat de anumite enzime indispensabile respiraţiei celulare. După ipoteza emisă de prof. G. F. Gause, albomicina ar provoca asfixierea microbului, împiedicîndu-l să utilizeze enzima veritabilă, datorită structurii sale de enzimă „imitaţie".

*

Producţia mondială de azot. In anul 1954—1955, producţia mondială de azot pentru toate scopurile a crescut în medie cu 14% faţă de anul precedent.

In tabela de mai jos se indică în mii tone N_2 producţia de azot în cîteva ţări:

	1953—1954	1954—1955
Europa	3 739	4 226,5
din care :		
Franţa	329,3	405,1
Belgia şi Luxemburg	215,3	246,9
R. F. Germană	763,5	890,6
Olanda	262,9	295,6
Norvegia	192,6	203,8
Italia	451,3	449,1
Asia	752,9	832,0
din care :		
R. P. Chineză şi Taivan	34,1	45,0
India şi Pakistan	67,2	79,8
Japonia	644,6	696,3
Alte ţări	7	10,9
Africa	44,4	64,3
din care :		
Egipt	20,1	27,1
Australia	19,6	20,8
America	2 407,8	2 804,8
din care :		
S.U.A.	1 791,2	2 326,0
Canada	191,1	890,6
Chili	230,1	251,1
Alte ţări	15,4	17,1

*

Folosirea cimentului ca îngrăşămînt. Serviciile de cercetări agronomice din R. P. Polonă au constatat că praful de ciment recuperat din filtrele Cotrell, poate fi utilizat ca îngrăşămînt calcic şi potasic, propriu pentru solurile acide.

După părerea acestor experţi, siliciul existent în ciment, joacă rolul de stabilizator al solului.

*

Protecţia cerealelor. In S.U.A., pierderile provocate de insecte asupra cerealelor reprezintă anual 250 milioane dolari. O bună parte din aceste pierderi se produc în timpul însilozării lor. De aceea s-au preconizat o serie de măsuri pentru protecţia cerealelor în timpul depozitării, printre care menţionăm folosirea radiaţiilor nucleare eliberate de o sursă de cobalt radioactivat prin păstrarea lui într-o pilă atomică. In momentul de faţă, este în curs de punere a punct un dispozitiv mobil de „sterilizare" care funcţionează numai în momentul introducerii cerealelor în silozuri.

*

Folosirea energiei nucleare în industria chimică din U.R.S.S. Cercetătorii sovietici au ajuns la mărirea de 3 ori a randamentului în fabricaţia fenolului, activînd reacţia dintre benzen şi apă.

In ceea ce priveşte fabricarea apei oxigenate, savanţii sovietici au reuşit să mărească producţia de 3 pînă la 5 ori, catalizînd reacţia prin aceleaşi radiaţiuni.

*

O nouă uzină pentru fabricarea titanului. I.C.I. a început la Swansea, în apropierea unei uzine existente, construirea unei noi uzine pentru fabricarea titanului metalic şi a compuşilor acestuia. Noua uzină care va intra în funcţiune în anul 1958, este a treia uzină de titan din Anglia.

Cele două uzine existente au o capacitate anuală de 1 500 tone titan. Trebuie subliniat faptul că în ultimul timp, datorită proprietăţilor sale, titanul a început să fie folosit din ce în ce mai mult în industria chimică la construcţia de utilaje rezistente la coroziune şi în industria aeronautică.

*

Fabricarea de îngrăşăminte pornind de la subproduse petrochimice. Recent a început construcţia a două uzine de îngrăşăminte chimice pe estuarul Tamisei, în Anglia.

Prima care va fi situată la Shell Haven, va transforma gazele de la rafinăriile de petrol din apropiere, în amoniac şi acid azotic; instalaţia va intra în funcţiune în anul 1958 şi va avea o capacitate de producţie de 75 000 tone amoniac pe an.

A doua uzină, construită în apropierea primei, va transforma 60 000 t/an amoniac provenit din prima uzină, în îngrăşăminte azotoase, restul de 15 000 t amoniac urmînd a fi folosit la prepararea amestecurilor de azotat de amoniu şi de calciu.

*

Progrese în oxidarea hidrocarburilor. Prin oxidarea catalitică a propanului şi a butanului între 350 şi 400°C, rezultă o serie întreagă de produşi oxigenaţi, în care cantitatea de acizi carboxilici este redusă. „Celanese Corporation" a pus recent la punct fabricarea pe scară industrială a acidului acetic prin oxidarea directă a butanului probabil în prezenţa unui catalizator. Ca subprodus în acest procedeu rezultă: acid formic şi butiric, acetaldehidă, acetonă, metiletilcetonă şi lactone. O altă societate a pus la punct un procedeu de oxidarea etanului în prezenţa acidului bromhidric, cu formare de acid acetic, cu un randament de 63%. In aceleaşi condiţii, propanul supus oxidării formează ca produs principal acetona, iar butanul, un amestec de acid butiric, de diacetil şi de metiletilcetonă.

Prin oxidarea benzenului cu aer, în prezenţă de V_2O_5 se formează acid maleic şi mici cantităţi de acid fumaric.

Prin oxidarea *o*-xilenului se obţinea acidul ftalic care pînă acum se obţinea prin oxidarea naftalinei; noul procedeu este mai interesant, deoarece căldura de reacţie fiind mai mică, se obţine un produs brut mai uşor de purificat.

Oxidarea *p*-xilenului în acid tereftalic se face acum pe scară industrială în cantităţi din ce în ce mai mari, datorită consumului în continuă creştere a tereftalatului de butil, necesar fabricării fibrei sintetice Dacron (Tergal).

*

Producţia chimică din R.P.Ungară. După raportul anual al Oficiului Central de Statistică, industria chimică din R.P. Ungară a depăşit planul de producţie pe anul 1955. Creşterea producţiei industriei chimice ungare în 1955 faţă de 1954 se repartizează după cum urmează : industria farmaceutică cu 29,1 %, industria chimică organică cu 19,1 %, industria chimică anorganică cu 7 % şi cea a rafinării petrolului cu 6,6 %.

*

Forţele de muncă folosite în industria chimică. In tabela de mai jos se indică numărul salariaţilor folosiţi în industria chimică în cîteva ţări europene şi cuantumul pe care-l reprezintă aceştia faţă de efectivul de salariaţi din ţara respectivă, exprimat procentual :

	Nr. salariaţi în sectorul chimic	% salariaţi în sectorul chimic, faţă de total salariaţi
R. F. Germană	340 000	1,5
Anglia	330 000	1,5
Franţa	215 000	1,1
Italia	188 000	0,9
Olanda	50 000	1,3
Belgia şi Luxemburg	40 000	1,3
Elveţia	35 000	2
Austria	35 000	1,1
Suedia	20 000	0,7
Norvegia	14 000	1,1
Danemarca	6 000	0,3
Irlanda	4 000	0,3

*

Tendinţe în producţia de coloranţi. In perioada 1950 — 1954, producţia de coloranţi de sinteză în ţările din vestul Europei nu a evoluat cantitativ.

Instalaţiile marilor întreprinderi producătoare nu şi-au mărit capacitatea de producţie, iar investiţiile afectate, reduse de altfel, au avut ca scop principal să modernizeze şi să raţionalizeze pe cele existente. Au fost construite secţii noi numai pentru coloranţi de calitate superioară, a căror consum se menţine constant şi permite întreprinderilor să lucreze cu instalaţiile de care dispun, la capacitatea maximă, în timp ce, pentru coloranţii ordinari, cerinţele sînt din ce în ce mai mici, iar capacităţile de producţie superioare cerinţelor nu sînt folosite complet.

Dacă se compară cifric consumul din perioada 1950 — 1954 cu producţia din anul 1937 se constată că ele sînt echivalente în timp ce capacitatea de producţie a crescut mult faţă de perioada antebelică, aşa încît aceasta nu este deloc folosită raţional.

Preţul mediu pe kilogram de colorant în concentraţie standard diferă de la o ţară la alta.

*

Tendinţe în producţia negrului de fum. Consumul mondial anual de negru de fum este apreciat între 700 şi 800 000 t, din care 650—700 000 t sînt consumate de industria cauciucului. Din această cantitate, peste 80 % este folosită în industria anvelopelor.

In afară de tipurile de negru de fum obţinute din gazul metan, în anul 1944 a apărut pe piaţă un nou tip de negru de fum de furnal, utilizînd ca materie primă reziduuri aromatice din petrol provenite din procesele de cracare speciale. Acest tip de negru de fum din petrol, datorită avantajelor economice numeroase pe care le prezintă, a început să înlocuiască din ce în ce mai mult negrul de fum de canale, care pe plan mondial este considerat virtualmente dispărut.

Noul tip de negru de fum, a cărei fabricaţie nu mai este legată de existenţa unor cîmpuri de gaz metan, a permis construirea în scurt timp a unor instalaţii de mare capacitate în SUA, Anglia şi Canada, care ocupă astăzi un sfert din consumul mondial de negru de fum.

In Franţa se construieşte în momentul de faţă o uzină pentru fabricarea negrului de fum din petrol, care va fi pusă în funcţiune în circa 15 luni şi prin capacitatea de care va dispune, va acoperi necesarul intern de circa 40 000 t/an, creînd şi disponibilităţi pentru export.

*

Creşterea producţiei chimice în perioada *1950 — 1954*. Indicele de creştere al producţiei de produse chimice în perioada 1951—1954, considerînd pentru fiecare din ţările menţionate mai jos, producţia din anul 1950—100, este următorul :

	1951	1952	1953	1954
R.F. Germană	120	123	145	168
Austria	103	94	118	134
Belgia şi Luxemburg	121	112	122	145
Danemarca	102	92	95	98
Franţa	113	108	114	131
Grecia	122	109	128	178
Irlanda	102	95	113	123
Italia	135	130	156	191
Norvegia	119	115	117	142
Olanda	109	102	108	118
Anglia	107	102	117	130
S.U.A.	112	114	112	123

*

Producţia mondială de mase plastice. In perioada 1900—1954, producţia mondială de mase plastice a crescut de 120 de ori, aşa cum rezultă din tabela de mai jos :

Anul	Tone	Anul	Tone
1900	20 000	1947	870 000
1913	50 000	1949	1 050 000
1929	85 000	1950	1 500 000
1933	110 000	1951	1 800 000
1935	220 000	1952	1 800 00
1937	280 000	1953	2 150 000
1939	350 000	1954	2 400 000
1943	650 000		

*

Noi instalaţii de cauciuc sintetic. In 1957 ca intra în funcţiune în R.F. Germană o nouă instalaţie de cauciuc sintetic, cu o capacitate de producţie de 45 000 t/an, folosind ca materie primă n-butan.

In acelaşi an, în S.U.A. va intra în funcţiune o instalaţie de GRS cu o capacitate de producţie de 40 000 t/an.

La Beaumont (Texas) se construieşte o nouă uzină de cauciuc sintetic de tip Hypalon, care va intra în producţie la începutul anului 1957. Hypalonul este un cauciuc sintetic pe bază de polietilenă clorosulfonată şi se caracterizează prin rezistenţa mare la căldură, la produsele chimice, la agenţi oxidanţi şi la agenţii atmosferici. Principalele lui întrebuinţări sînt în industria anvelopelor, la izolarea cablurilor electrice, la căptuşirea utilajului chimic, conducte, benzi transportoare, curele de transmisie etc.

*

Investiţii în petrochimie. Investiţiile acordate industriei petrochimice în cîteva ţări din Europa, sînt următoarele :

	Sume investite pînă la 1.I. 1956	Previziuni de investiţii suplimentare, pînă în 1957
R.F. Germană	68 000 000 $	83 500 000 $
Franţa	46 000 000 $	40 000 000 $
Italia	44 000 000 $	63 000 000 $ (*)
Olanda	9 400 000 $	3 000 000 $
Anglia	121 000 000 $	61 000 000 $

*

Noile întrebuinţări ale tungstenului. Prin adăugarea de mici cantităţi de nichel sau de cupru tungstenului pur, folosind metodele metalurgiei pulberilor, s-a obţinut un aliaj cu proprietăţi foarte interesante ; un aliaj cu o densitate de două ori mai mare decît a oţelului, prezintă o rezistenţă la tracţiune egală cu a oţelului, nu este magnetic şi nu ruginește la acţiunea corosivă a agenţilor atmosferici. Acest aliaj poate fi folosit ca ecran pentru absorbţia razelor X şi gama, avînd o eficacitate de 1,5 ori mai mare decît plumbul.

*

Evoluţia producţiei de agenţi de spălare. Dacă se face o comparaţie între producţia de agenţi de spălare din anul 1938 şi aceea din perioada 1950—1954, în ţările din vestul Europei, se constată următoarele : săpunul de toaletă care reprezenta în perioada antebelică 6,5 % din tonajul total al agenţilor de spălare, este în creştere, atingînd în 1954, 10,7 % din acest tonaj, în timp ce săpunul de rufe şi celelalte tipuri de săpun pe bază de grăsimi naturale au marcat o scădere sensibilă a producţiei, datorită detergenţilor sintetici pe bază de produse petrolifere, care ocupă în funcţie de ţară, 10 pînă la 35 % din tonajul total al agenţilor de spălare.

In Franţa de pildă, dacă se ia ca bază anul 1950 (= 100) producţia de prafuri de spălare a atins în 1953 290 %, iar în 1954, 500 %.

In Italia, într-un singur an (1954) producţia de detergenţi a crescut cu 75 %.

(*) pentru construirea la Ravena a unei instalaţii de cauciuc sintetic de 30 000 t/an, pornind de la gazul metan.

In S.U.A., producţia de detergenţi sintetici a atins în anul 1954, 889 000 t.

*

Evoluţia producţiei de mase plastice. In perioada 1950—1954 producţia de mase plastice a marcat o creştere generală în toate ţările. Pe sortimente, fenoplastele şi aminoplastele au marcat o creştere minoră faţă de polietilenă, policlorură de vinil, polistiren şi derivaţii acrilici, care nu numai că au marcat o creştere importantă, dar pentru viitorul apropiat sînt în curs de punere în funcţiune noi instalaţii.

Două perfecţionări recente au contribuit la crearea acestei situaţii, şi anume: noua metodă de polemerizare a etilenei la presiuni reduse şi realizarea de tipuri noi, îmbunătăţite de polistiren.

De asemenea, se întrevede o creştere importantă de producţie a răşinilor epoxidice şi a policondensatelor stratificate. Nu se întrevede o creştere marcantă a producţiei de derivaţi celulozici sau de răşini pe bază de cazeină.

*

Aspecte economice ale coroziunii. După unele calcule făcute în S.U.A., se apreciază că 2% din totalul oţelului folosit anual în această ţară se distruge în fiecare an prin coroziune.

Costul total anual al mijloacelor de combatere a coroziunii în S.U.A. este apreciat de M. Uhlig la 5 427 000 000 $, repartizaţi după cum urmează:

— Lacuri şi alte pelicule de protecţie 2 065 000 000 $
— Costul suplimentar al oţelurilor speciale în raport cu oţelul obşnuit 1 325 000 000 $
— Condiţionarea apelor . . 66 000 000 $
— Întreţinerea şi reînoirea canalizării 600 000 000 $
— Întreţinerea rafinăriilor de petrol 50 000 000 $
— Întreţinerea instalaţiilor de apă caldă în locuinţe . . . 225 000 000 $
— Întreţinerea motoarelor cu combustie internă . . . . . .1 096 000 000 $

Numai pentru industria chimică se cheltuiesc anual în S.U.A. pentru combaterea coroziunii peste 500 000 000 $.

*

Creşterea productivităţii industriei chimice. Creşterea productivităţii în industria chimică, prin automatizări şi alte îmbunătăţiri în procesul de producţie sînt ilustrate în tabela de mai jos, în care se indică situaţia din 1953 faţă de cea din 1950, în care atît numărul de salariaţi, cît şi producţia au fost considerate 100:

	Creşterea nr. de salariaţi	Creşterea producţiei produselor chimice
R.F. Germană . . .	112	145
Austria	99	118
Belgia şi Luxemburg	98	122
Franţa	102	114
Italia	106	156
Norvegia	105	117
Olanda	112	108
Anglia	104	117

*

Valorificarea cenuşilor de pirită. La Badalona (Spania) s-a construit recent o nouă uzină pentru valorificarea cenuşilor de pirită, în vederea recuperării cuprului şi a 30 000 t fier anual. Instalaţia cuprinde două cuptoare Stürzelberg de concepţie modernă, livrate de Demag A. G. din Duisburg. Pe baza experienţei ce se va cîştiga în 1956 cu această instalaţie, se speră că în anii următori se vor mai construi şi altele de acelaşi tip.

Procedeul folosit constă în reducerea minereului prin încălzirea acestuia într-un cuptor rotativ, în amestec cu calcar şi cărbune.

In cel de al doliea cuptor, încălzit cu gazele reziduale rezultate din primul, se preîncălzeşte minereul pentru a fi adus la temperatura de reducere. Gazele rezultate din acest al doilea cuptor sînt folosite la uscarea cocsului. Trebuie subliniat faptul că acest procedeu este aplicabil, indiferent de compoziţia chimică a cenuşii şi de natura combustibilului; el nu este împiedecat de prezenţa sulfului în cenuşă sau în cărbune, obţinîndu-se un fier de foarte mare puritate.

*

Investiţii în industria chimică. Investiţiile afectate industriei chimice în anul 1954, în cîteva ţări sînt următoarele:

R.F. Germană	200 000 000 $
Belgia şi Luxemburg . .	20 000 000 $
Franţa	143 000 000 $
Italia	137 000 000 $
Norvegia	11 000 000 $
Olanda	65 500 000 $
Anglia	180 000 000 $
Suedia	20 000 000 $

*

Evoluţia producţiei de carbid. In perioada 1950—1954, considerînd anul 1950 = 100, producţia de carbid a evoluat în cîteva ţări din Europa, după cum urmează:

	1951	1952	1953	1954
R.F. Germană	103	116	114	127
Belgia . . .	161	121	112	168
Franţa . . .	119	128	121	138
Grecia .	125	83	100	lip.date
Italia . . .	131	107	125	140
Norvegia . .	94	103	91	156
Portugalia .	109	117	98	125
Anglia . . .	103	95	98	lip. date

CRONICĂ

SIMPOSIUM INTERNAŢIONAL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Intre 3 şi 9 aprilie 1956 a avut loc la Rehovot-Izrael, la Institutul de ştiinţe Weizmann, un simposium despre chimia macromoleculară, organizat de Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată, la care au participat reprezentanţi ai multor ţări. Din partea R.P.R. a luat parte tov. prof. ing. Cristofor Simionescu, membru corespondent al Academiei R.P.R., laureat al Premiului de Stat. Dintre referatele prezentate se menţionează:

— I. Prigorgine (Belgia) *Termodinamica statistică a moleculelor cu catenă lungă în soluţie.*
— C. Sadron (Franţa): *Comportarea macromoleculelor în soluţie din punct de vedere optic şi electro-optic.*
— J. J. Hermans (Olanda): *Proprietăţile hidrodinamice ale soluţiilor de polimeri.*
— S. de Groot (Olanda): *Studiu termodinamic al sedimentării şi difuziunii.*
— R. Fuoss (S.U.A.): *Electrochimia soluţiilor de polielectroliţi.*
— E. Rideal (Anglia): *Fenomene de suprafaţă la polimeri şi biocoloizi.*
— K. Linderstrom—Lang (Danemarca): *Interacţiunea macromoleculelor biologice.*
— J. D. Watson (Anglia): *Structura acizilor nucleici.*
— C. Meyer (S.U.A.): *Structura ţesuturilor conective.*
— H. W. Melville (Anglia): *Noi descoperiri în cinetica polimerizării.*
— C. Smets (Belgia): *Reacţii organice ale macromoleculelor.*
— M. Magat (Franţa): *Radiaţie şi polimeri.*

Cu ocazia simposiumului s-a organizat şi o expoziţie de mase plastice. Totodată, Organizaţia de alimente şi agricultură a pregătit o consfătuire între 8 şi 14 aprilie, la Institutul Weizmann, la care au luat parte mulţi participanţi ai simposiumului de chimie macromoleculară.

Referatele prezentate au atins următoarele subiecte:

— Morfologia fibrelor lemnoase şi chimia lamelelor mijlocii.
— Mecanismul formării legăturilor în materialele lignocelulozice.
— Noi chimicale pentru plasticizarea lemnului.
— Teoria adesivilor.
— Noi răşini pentru plăci de lemn.
— Noi tipuri de adezivi pentru lipirea bucăţilor de lemn.

INDIA SPRE INDUSTRIALIZARE

Nu sînt decît cîţiva ani de cînd India şi-a cîştigat independenţa şi progresele ce a realizat pe drumul industrializării sînt demne de remarcat.

Bogăţiile pămîntului său, datorită cărora India a primit pe vremuri denumirea de „perlă a Imperiului Britanic" oferă acum toate condiţiile realizării unei puternice industrii şi totuşi prisosesc suficiente produse pentru export. Încă în anul 1955 exportul Indiei a depăşit 100 000 000 dolari, în care minereurile ocupă un rol principal.

Avînd asigurată baza de materii prime pentru realizarea industriei grele — cărbuni şi minereu de fier — India a produs 2 000 000 t de oţel în anul 1955, iar producţia va fi mărită la 6 000 000 t în anul 1961. Minereurile de mangan (necesare la fabricarea oţelurilor speciale) reprezintă o mare bogăţie a acestei ţări care ocupă locul al doilea în producţia mondială (locul prim fiind deţinut de Uniunea Sovietică). Dar o industrie siderurgică masivă nu se poate realiza fără cocs. De aceea se construieşte lîngă Dangapur o cocserie cu o capacitate de 385 000 t/an. Pentru construirea de industrii noi este necesar tot mai mult ciment. De aceea, faţă de producţia de 4 000 000 t în anul 1955, este planificată la 10 000 000 t pentru anul 1961.

In perioadele dezvoltării automobilismului şi aviaţiei, India nu mai putea să neglijeze exploatarea ţiţeiului, care se găseşte în cantităţi importante în subsolul ţării şi să cumpere din alte ţări produsele de distilare. O rafinărie cu o capacitate de 2 000 000 t/an a fost construită la Bombay cu concursul concenrnului Shell. Dar nici realizarea de benzină sintetică nu este neglijată. O primă uzină cu o capacitate de 300 000 t/an este în producţie, în vreme ce construirea de hidrocentrale pentru producerea de curent electric este în plină desfăşurare.

Industria textilă nu este nici ea neglijată. Lîngă Bombai se construieşte o fabrică de mătase artificială iar o fabrică de apă oxigenată, ce se întrebuinţează pentru înălbirea fibrelor textile este deja în funcţiune, producînd 720 t/an.

Industria chimică ocupă un loc important în preocupările guvernului indian. O fabrică de acid sulfuric din gips a intrat în producţie din anul 1952. Menţionăm că la acea dată era cea mai mare fabrică de acid sulfuric din gips din lume. Abia peste un an şi-a construit şi Anglia una de aceeaşi capacitate.

La Sindri se construieşte o uzină chimică de proporţii grandioase pentru mărirea producţiei de produse cu azot (amoniac, acid azotic, azotat de amoniu, uree, etc) căci problema măririi producţiei agricole cu ajutorul îngrăşămintelor chimice este de mare actualitate în ţara în care veacuri de a rîndul populaţia a fost subalimentată.

In tabela 1 redăm producţia de chimicale :

Tabela 1

Producţia de chimicale (în tone)

Denumirea produsului	1954	1953
Acid sulfuric	146 000	109 091
Sulfat de amoniu	332 610	319 616
Superfosfat	104 400	48 294
Sodă caustică	30 193	22 909
Sodă	49 538	56 870
Sulfat de sodiu	3 288	2 702
Bicromat de sodiu	3 126	2 516
Clor lichid	9 607	8 131
Sulfat de cupru	787	518

Producţia de săpun este planificată la 20 000 t pentru anul 1956, iar fabrici de insecticide (DDT) sînt deja în funcţiune. Antibioticele ce se fabrică în India sînt pe cale să elimine în scurt timp complet importul. Şi am putea continua cu astfel de realizări care devin an de an tot mai numeroase.

Politica de industrializare a Indiei este în plină desfăşurare. Pentru a putea grăbi şi mai mult ritmul de producţie s-au înfiinţat 500 de şcoli tehnice care vor creea cadre calificate.

Chim. S. A. Baneiu

ZAHĂRUL, O NOUĂ MATERIE PRIMĂ PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

Cercetările efectuate în ultimii ani în domeniul detergenţilor au dus la concluzia că zahărul este o materie primă foarte interesantă pentru obţinerea acestei categorii de produs. Din zahăr se pot fabrica detergenţi neionici, ionodori, fără gust şi care nu prezintă nici un fel de toxicitate. Spuma care se formează în cursul folosirii acestor detergenţi poate fi modificată după voie, acţionînd asupra agenţilor auxiliari care se incorporează în produsul finit, sau asupra naturii esterului acidului gras care reacţionează cu zaharoza. O calitate deosebită a detergenţilor pe bază de zaharoză constă în faptul că, în timp ce majoritatea detergenţilor neionici sînt lichizi, aceştia se prezintă sub forma unei pudre care nu se aglomerează şi ca atare, poate fi păstrată cu uşurinţă.

Fabricarea acestor detergenţi care folosesc ca materie primă zahărul şi esteri ai acizilor graşi, constă din tratarea zaharozei în prezenţa unui solvent, cu un ester al unui acid gras cu un alcool volatil. Lucrînd cu un exces de zaharoză se obţine un monoester foarte bun pentru fabricarea detergenţilor, în timp ce micşorînd proporţia de zaharoză se obţine un diester care îşi găseşte aplicaţii ca agent emulgător în prepararea produselor alimentare.

Incercările au fost făcute într-o staţie pilot preparîndu-se monostereatul de zaharoză în modul următor: 3 moli de zaharoză, 1 mol de stearat de metil şi 0,1 moli de carbonat de potasiu, drept catalizator, sînt dizolvaţi în dimetil formamidă. Amestecul se agită şi se încălzeşte la 90...95°C la o presiune de 80—100 mm Hg, durata reacţiei fiind de 9 pînă la 12 ore.

Stearatul de metil reacţionează cu zaharoza formîndu-se monostearat de zaharoză şi alcool metilic care este eliminat prin spălare.

După ce solventul este îndepărtat prin distilare, podusul uscat este un amestec de monostearat de zaharoză, în proporţie de 45%, carbonat de potasiu în proporţie de 1—2% şi zahăr netransformat în proporţie de 54%; excesul de zahăr fiind necesar pentru motivele arătate anterior. Deşi produsul poate fi folosit în anumite scopuri ca atare, este mai economică separarea şi recuperarea zahărului nereacţionat. In acest scop, amestecul este dizolvat într-o cantitate de apă de 3—4 ori mai mare decît greutatea lui, şi i se adaugă sare. Prin încălzirea acestei mase la 80...90° esterul se separă complet iar pasta obţinută este centrifugată pentru a elimina apa, zahărul şi sarea, după care se usucă din nou.

Dacă se urmăreşte prepararea distearatului de zaharoză se folosesc 2 moli de sterarat pentru fiecare moleculă de zaharoză. După eliminarea solventului, se obţine în acest caz un amestec care conţine minimum 90% distearat de zaharoză şi mai puţin de un procent zahăr nereacţionat, în aceste condiţii, purificarea ne mai fiind necesară.

In momentul de faţă cele două produse obţinute nu sînt singurele căi de valorificare chimică a zahărului. Incercări recente făcute prin tratarea zaharozei cu uleiuri vegetale dau produse susceptibile de a fi folosite ca uleiuri sicative, iar prin tratarea zaharozei cu un acid bibazic se obţine un polimer interesant pentru fabricarea maselor plastice şi a fibrelor sintetice.

In acest fel , o nouă ramură a chimiei, zaharochimia, care nu se află decît la începutul ei, deschide căi noi pentru industria chimică care poate valorifica o materie vegetală, inepuizabilă, datorită regenerării ei anuale.

(Prelucrare după, **„Révue des produits chimiques"** nr. 1220)

Consfătuirea A.S.I.T. cu tema: „Metode de organizare a procesului de producție în industria chimică pentru realizarea și depășirea planului"

In zilele de 6 și 7 aprilie, s-a desfășurat la Cluj, din inițiativa Secției de chimie a Filialei A.S.I.T. Cluj, cu sprijinul Consiliului Central A.S.I.T. și al Ministerului Industriei Chimice, o consfătuire privind metodele de organizare a producției pentru realizarea și depășirea planului.

Consfătuirea, la care au participat ingineri, tehnicieni și fruntași în producție, din întreprinderile chimice din regiunile Cluj, Baia-Mare, Oradea, Orașul Stalin, împreună cu delegați ai Academiei R.P.R.-Filiala Cluj, delegați ai Ministerului Industriei Chimice, ai Institutului de Cercetări Chimice, ai Institutului de Proiectări Chimice, ai C.S.P., Institutul de Documentare Tehnică și reprezentanți ai Comitetului Regional de Partid, a dezbătut problemele legate de organizarea procesului de producție, în vederea realizării sarcinilor celui de-al doilea plan cincinal, care indică o mare dezvoltare a industriei chimice, bazată pe aplicarea tehnicii noi.

In cadrul ședinței de deschidere tov. Prof. Kulcsàr, membru în Secția de Chimie a Filialei Cluj, a adus salutul Filialei ASIT Cluj, participanților la consfătuire.

Referatele prezentate în consfătuire au fost următoarele:

— *„Metode de organizarea procesului de producție în industria chimică și aspecte noi în electrotermie"* — ing. E. Ileni.

— *„Utilizarea indicilor de consum în industria chimică de sinteză"* — ing. R. Levin

— *„Bilanțul de materiale, mijloc de verificare a proceselor tehnologice și a consumurilor specifice din industria chimică"* — dr. T. Babeș.

— *„Necesitatea urmăririi și controlării, în mod științific, a proceselor de producție"* — ing. A. Gligor.

— *„Controlul calitativ în industria chimică de bază"* — ing. Gh. Popescu.

— *„Intrebuințarea gipsului de la Cheia, în cadrul valorificării rezervelor interne ale Regiunii Cluj"* — chimist E. Beke.

— *„Colaborarea dintre muncitorii și tehnicienii din industria chimică și institutele științifice"* — dr. M. Vancea.

Primul referat: *„Metode de organizarea procesului de producție în industria chimică și aspecte noi în electrotermie"* întocmit de către un colectiv de ingineri și tehnicieni din cadrul Uzinei „Carbochim", sub conducerea tov. ing. șef Ileni, a analizat organizarea procesului de producție la această uzină fruntașe pe regiune, trăgînd concluzii care se pot aplica la toate întreprinderile din industria chimică. Referatul a suscitat discuții animate, atît din partea reprezentaților întreprinderilor din reg. Cluj, cît și din partea delegaților Ministerului Industriei Chimice și ai întreprinderilor din București.

In referatul *„Utilizarea indicilor de consum în industria de sinteză"* a fost arătată importanța respectării disciplinei tehnologice, întărirea serviciului de control tehnic, utilizarea metodelor de analiză expeditive și s-a subliniat necesitatea antrenării institutelor de cercetări, în vederea elaborării unor metode de analiză adecvate.

In referatul *„Bilanțul de materiale, mijloc de verificare a proceselor tehnologice și a consumurilor specifice din industria chimică"* s-a tratat importanța introducerii metodei de calcul al bilanțului, pentru stabilirea cauzelor principalelor pierderi ale componenților valoroși la diferite nivele de producție. Reacțiile trebuie să decurgă conform egalității ce există între cantitățile introduse în procesul chimic și cele obținute atît cantitativ, cît și în ceea ce privește componenții chimici. Referatul a arătat, în mod concret, pierderile ce au loc la fabricarea varului, în cazul conducerii procesului tehnologic, bazat pe date practice, cum și posibilitățile de reducere a pierderilor în cazul aplicării bilanțului de materiale.

In referatul *„Necesitatea urmăririi și controlării, în mod științific, a proceselor de producție"* s-a arătat că această problemă constituit o preocupare deosebită pentru Filiala ASIT-Cluj.

Pentru sprijinirea întreprinderilor s-a urmărit modul executării controlului producției, într-o serie de uzine din regiune. Concluziile trase în urma acestei acțiuni au fost că, în unele întreprinderi, nu se face un control riguros asupra procesului tehnologic. Aceasta se datorește în bună parte, lipsei laboratoarelor întreprinderilor din industria locală.

Analizînd această situație, Secția de Chimie a Filialei ASIT-Cluj a propus organizarea unui laborator central, amenajat pe secții de specialitate, cu sprijinul tuturor întreprinderilor interesate.

Legat de organizarea acestui laborator regional, s-a pus problema înființării „Casei Tehnicianului".

Referatul *„Controlul calitativ în industria chimică de bază"* a arătat necesitatea întăririi disciplinei tehnologice, a respectării normelor de calitate și a regulamentului de funcționare a unităților de control calitativ, precum și necesitatea analizei periodice a activității colectivului din Serviciul C.T.C., stabilindu-se lipsurile și măsurile necesare pentru eliminarea lor.

Referatul *„Intrebuințarea gipsului de la Cheia, în cadrul valorificării rezervelor interne din Regiunea Cluj"* a prezentat studiul unui colectiv din cadrul Filialei Cluj, care a analizat posibilitățile de industrializare a zăcămîntului de gips din regiune. Referatul a prezentat un calcul economic, arătînd rentabilitatea exploatării acestui zăcămînt.

Referatul *„Colaborarea dintre muncitorii și tehnicienii din industria chimică și institutele științifice"* a arătat aportul însemnat adus de oamenii de știință din centrul universitar Cluj întreprinderilor din regiune. Vizitele cercetătorilor științifici aparținînd institutelor de cercetări din cadrul Filialei Academiei R.P.R. și institutelor de învățămînt superior din Cluj la diferite întreprinderi, ca: Uzinele chimice Turda și Uzinele de produse sodice au urmărit același scop, colaborarea între institute și întreprinderi; de asemenea, a existat o colaborare cu Combinatul Chimic Baia-Mare. S-a subliniat felul în care a colaborat Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice cu întreprinderile din sectorul Medicamente.

Referatul a dezbătut și aspectele negative ale acestei probleme, trăgînd concluzia că trebuie întărită colaborarea institutelor de cercetări și de învățămînt superior cu întreprinderile.

Toarte referatele au dat loc la discuții, prin care s-au adus și o serie de completări și propuneri. Tematica Consfătuirii, așa cum a fost întocmită, poate constitui o bază pentru organizarea unor consfătuiri de acest fel și în alte regiuni, ele constituind un ajutor prețios în munca de organizare a producției.

* * *

Din lucrările consfătuirii și dezbaterile care au avut loc, s-au desprins o serie de concluzii și recomandări, care au fost concretizate prin rezoluția și anume:

— Aplicarea calculului bilanțului de materiale la întreprinderile „Carbochim" și „I.C.F.3", înzestrate cu aparatura și cadrele de specialiști necesare, pentru a stabili cifric avantajele și lipsurile proceselor tehnologice folosite, în primul rînd pentru materialele scumpe și deficitare. Cu ajutorul analizei datelor din bilanțurile de materiale, să se stabilească gîtuirile calitative, pierderile diferiților componenți și cauzele lor.

— Cercurile ASIT din cele două întreprinderi stabilite să aplice metoda bilanțurilor de materiale, avînd sarcina de a sprijni conducerile întreprinderilor, procurînd documentarea și organizînd studierea acesteia înainte de a trece efectiv

la munca pe teren. De asemenea, celelalte cercuri ASIT au sarcina ca, pînă la sfîrşitul anului 1956, să procure documentaţia necesară pentru a se putea trece la aplicarea acestei metode.

— Consfătuirea recomandă Ministerului Industriei Chimice şi conducerilor întreprinderilor să întărească serviciul C.T.C. şi la laboratoarele de control cu cadre avînd calificarea corespunzătoare şi să le doteze cu dispozitive şi aparate, pe cît posibil automate şi înregistratoare, în special pentru unităţile noi.

— Cercurile ASIT au sarcina de a introduce, în munca secţiilor şi sectoarelor, metoda Jandarova — Agafanova, de executare perfectă a fiecărei operaţii în parte, astfel încît fiecare muncitor să devină un controlor de calitate. De asemenea, să organizeze — cu sprijinul conducerii întreprinderilor şi al Filialelor ASIT — popularizarea metodelor celor mai bune şi a rezultatelor pozitive obţinute de organele C.T.C., prin articole la „Revista de Chimie" şi „Gazeta Tehnica Nouă". Se recomandă Cercului ASIT „Carbochim" să contribuie cu două articole la „Revista de Chimie", referitoare la metodele de organizare a producţiei şi serviciul C.T.C., cu rezultatele obţinute.

— Consfătuirea recomandă Ministerului Industriei Chimice să ia măsuri ca cercetarea ştiinţifică să fie îndreptată într-o măsură mai mare asupra perfecţionării proceselor tehnologice şi asupra creării de noi procese tehnologice, mai avantajoase din punct de vedere tehnico-economic.

— Pentru dezvoltarea industriei chimice pe baza materiilor prime indigene, Consfătuirea recomandă ca Filialele ASIT să-şi înscrie în planurile de muncă sarcini de cercetare şi valorificare, prin chimizarea diferitelor resurse locale folosind colective şi brigăzi complexe de specialişti.

— Cercurile ASIT din întreprinderile, care nu au introdus un control ştiinţific al materiei prime, al produselor intermediare şi al celor finite, să studieze posibilităţile şi să facă propuneri concrete conducerilor întreprinderilor, pentru organizarea unor laboratoare de control înzestrate cu aparatura necesară acestui scop.

— Consfătuirea recomandă Institutelor de Cercetări ale Academiei R.P.R., Institutelor de învăţămînt superior, şi Institutelor de Cercetări ale Ministerului Industriei Chimice, să întărească colaborarea cu întreprinderile, participînd activ la lucrările necesare timp mai îndelungat şi, urmărind — împreună cu tehnicienii din întreprinderi — procesele tehnologice, să analizeze diferitele aspecte în mod amănunţit. Rezultatele obţinute în Institutele de Cercetări trebuie popularizate în rîndurile inginerilor şi tehnicienilor din întreprinderi, asigurîndu-se aplicarea lor practică.

— Se recomandă Ministerului Industrei Chimice să ia măsuri pentru o mai bună organizare a documentării în întreprinderi.

— Prin aplicarea recomandărilor propuse, Consfătuirea consideră că muncitorii, inginerii şi tehnicienii din fabrici, institute şi minister, vor putea să-şi îmbunătăţească activitatea, contribuind la realizarea şi depăşirea sarcinilor celui de-al doilea plan cincinal, trasate în Congresul al II-lea P.M.R.

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

RECTIFICARE

In „Revista de Chimie" nr. 3/956, pag. 137, fig. 6, axa ordonatelor se va diviza în miimi, în loc de sutimi. La pag. 139, legenda fig. 10, se va citi la fig. 11 şi invers.

* * *

Articolul *„Cîteva consideraţii despre influenţa solventului asupra parametrilor din ecuaţia lui Arrhenius"* publicat în Revista de Chimie nr. 1/956 aparţine tov. Conf. **St. Popovici** şi tov. Asistent **Mariana Pop.**

„REVISTA DE CHIMIE", organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R. P. R. • Redacţia: Bucureşti str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon: 3.57.28 şi 3.07.30. Administraţia şi Casieria Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin. • Revista este editată de „ASIT" • Abonamentele se primesc la toate oficiile poştale, de la oraşe şi sate prin factorii poştali, la secţiile raionale de Difuzare a Presei şi la *sediul redacţiei din str. Ioan Ghica nr. 3.*

Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual; • Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri lei 30 anual; • Preţul unui exemplar 5 lei.

CONSILIUL CENTRAL ASIT – SECȚIA CHIMIE

De la instaurarea regimului de democrație populară și mai ales în anii primului plan cincinal încheiat de curînd, industria chimică a luat o mare dezvoltare în țara noastră și produce astăzi o gamă largă de produse. Această dezvoltare deosebit de importantă a pus în fața chimiștilor numeroase probleme de găsire a unor noi procese tehnologice, noi căi de valorificare a bogățiilor naturale ale țării prin chimizare, probleme de proiectare, construcție, exploatare a instalațiilor ș.a. Multe din acestea au fost rezolvate prin inițiativa, priceperea și perseverența inginerilor, tehnicienilor și a tuturor oamenilor muncii din această industrie, sub îndrumarea partidului și guvernului nostru și cu ajutorul multilateral al Uniunii Sovietice.

Așa cum se arată în directivele celui de-al II-lea congres al Partidului Muncitoresc Romîn, în următorii cinci ani trebuie urmărită și realizată dezvoltarea unei puternice industrii chimice. In primul rînd se va dezvolta industria petrochimică, ramură importantă care prelucrează produsele petrolifere și gazele naturale.

In vederea unei cunoașteri mai adînci a realizărilor obținute în țara noastră în acest domeniu și a stadiului actual al tehnicii mondiale, precum și pentru informarea largă asupra posibilităților multiple pe care petrochimia le oferă pentru ridicarea tehnicii pe trepte superioare în alte ramuri industriale, Secția Chimie a Consiliului Central ASIT a stabilit organizarea conferinței privind chimizarea produselor petrolifere și gazelor naturale în trimestrul IV al anului 1956.

La această conferință urmează să fie expuse referate cu caracter tehnico-științific privind realizări din țara noastră precum și din tehnica mondială, care prezintă interes în condițiile actuale ale industriei noastre.

Conferința privind chimizarea produselor petrolifere și gazelor naturale trebuie să constituie o trecere în revistă a realizărilor obținute pînă în prezent în țara noastră și în întreaga lume în acest domeniu și o puternică manifestare de voință a chimiștilor noștri de a depune toate eforturile necesare aducerii la îndeplinire a Directivelor Partidului și Guvernului.

Secția Chimie a Consiliului Central ASIT face un călduros apel către chimiștii din R.P.R. din industrie, învățămînt, institute de cercetări, să participe în număr cît mai mare la reușita desfășurării a acestei importante manifestări prin referate cu caracter tehnico-științific, cuprinzînd descrierea elementelor noi care interesează economia noastră națională din toate domeniile petrochimiei.

Inginerii, tehnicienii și oamenii de știință care doresc să aducă contribuția lor la această conferință prin prezentare de referate, sînt rugați să anunțe pînă la 31 mai a.c. tema referatului respectiv, trimițînd și o scurtă prezentare de cîteva rînduri, a acestei teme, la Secția Chimie a Consiliului Central ASIT, București str. Dionisie Lupu 37 (tel. 2.66.45.—1.69.90). Referatele propriu zise trebuie să fie trimise la aceeași adresă pînă la 30 iunie 1956.

Informații în legătură cu data, condițiile de participare și desfășurarea conferinței vor fi larg difuzate din timp.

★

TEMATICA CONFERINȚEI PRIVIND CHIMIZAREA PRODUSELOR PETROLIFERE ȘI GAZELOR NATURALE

Lucrările prezentate se vor încadra în următoarea tematică :

I. Procedee de obținere a acetilenei din metan.

II. Valorificarea metanului pe alte linii decît acetilenă.

III. Cracarea produselor petrolifere cu scopul exclusiv al obținerii de materii prime pentru chimizare (nu se vor trata procesele de tratare catalitică sau termică curente ale industriei petrolifere).

IV. Producerea aromatelor.

V. Valorificarea hidrocarburilor izolate (parafine, olefine, cicloparafine).

VI. Valorificarea altor produse din petrol (cocs, gudroane acide, etc.).

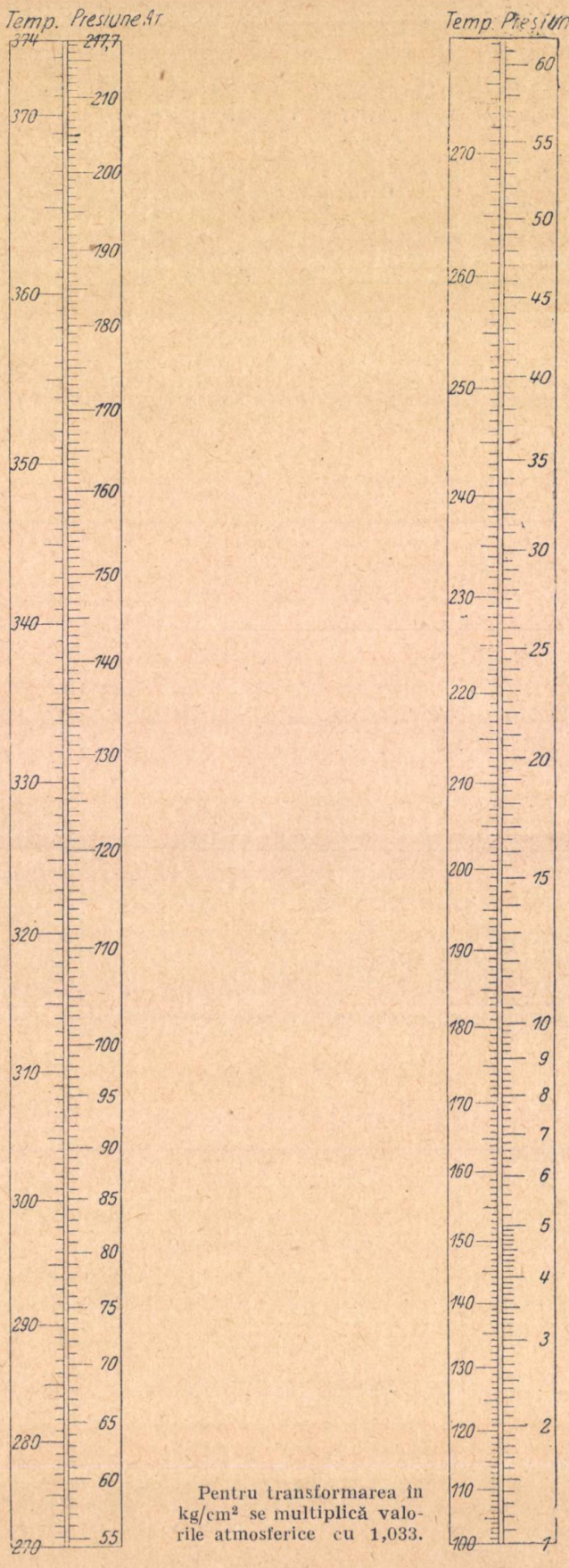
VII. Probleme de aparatură și tehnologie nouă în industria petrochimică.

VIII. Metode speciale de analiză.

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **St. Lupan,** redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu,** — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuș** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu,** acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu,** prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

Tensiunea vaporilor de apă în atmosferă



Pentru transformarea în kg/cm² se multiplică valorile atmosferice cu 1,033.

C. 671. Intr. Poligrafică nr. 3. București R.P.R.

LEI 5

KAT

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R. P. R.

Institut de Documentare Tehnică
BUCUREŞTI
ОБМЕН - СТАЕ
VYMENA - WYMIANA
TAUSCH - СМЕНА

Országos Mézeti
Könyvtár
TULAJDONA

6

1956

SUMAR

Pag.

Cr. Simionescu: Stazione sperimentale per la cellulosa, carta e fibre tessili vegetali ed artificiali—Milano 325
A. Constantin: Calculul coloanelor pentru fabricarea acidului azotic diluat 327
E. Ruckenstein: O teorie pentru coeficientul de transport de căldură într-un vas cu agitator 337
M. Dobreanu: Cercetarea însușirilor chimice ale superfosfatului cu metoda electronometrică 339
I. Harati: Schimbători de ioni 343
O. Creangă: Valorificarea serpentinelor indigene pe cale electrochimică 349
V. Dumă: Posibilități de fabricare a acidului cianhidric în R.P.R. 355
G. Alexandrescu și *A. Süszer*: Aplicarea substanțelor hidrotrop-active la fabricarea cleiului și a gelatinei 360

LABORATOR

E. Popper, I. Olteanu, H. Popescu și *Gh. Suciu*: O motodă colorimetrică pentru determinarea cantitativă a stibiului din minereuri. . . . 666

INOVAȚII 370
CRONICA 371
DOCUMENTARE 372
NOTE ECONOMICE ȘI INDUSTRIALE MONDIALE 382
RECENZII 384
DIN ACTIVITATEA A.S.I.T.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Кр. Симионеску: Экспериментальная станция для целлюлозы, бумаги и текстильных природных и искусственных волокон—Милано 325
А. Константин: Расчет колонн для производства разбавленной азотной кислоты . . 327
Е. Рукенштейн: Теория коэфициента теплопередачи в сосуде с мешалкой 337
М. Добряну: Исследование химических свойств суперфосфата электронометрическим способом 339
И. Харати: Ионообменные вещества . . . 343
О. Крянга: Использование отечественных серпентинов электролитическим способом 349
В. Дума: Возможности производства синильной кислоты в РНР 355
Г. Александреску и *А. Зюссер*: Применение гидротропно активных веществ в производстве клея и желатины 360

ЛАБОРАТОРИЯ

Е. Поппер, И. Олтяну, Х. Попеску и *Г. Сучу*: Колориметрический метод количественного определения сурьмы в руде 367
НОВАТОРСТВО 370
ХРОНИКА 371
ДОКУМЕНТАЦИЯ 372
ЗАРУБЕЖНЫЕ ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ НОВОСТИ 382
РЕЦЕНЗИИ 384
ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ А.С.И.Т.

SOMMAIRE

Page

Cr. Simionescu: Stazione sperimentale per la cellulosa, carta e fibre tessili vegetali ed artificiali—Milano 325
A. Constantin: Calcule des colonnes pour la fabrication de l'acide azotique dilué . . . 327
E. Ruckenstein: Une théorie pour le coéfficient de transport de chaleur dans un récipient à agitateur 337
M. Dobreanu: Etude électronometrique des propriétés chimiques du superphosphate . . 339
I. Harati: Echangeurs d'ions 343
O. Creangă: Utilisation des serpentines indigènes par la méthode électrochimique . . 349
V. Duma: Possibilités de fabrication de l'acide cianhidrique dans la R.P.R. 355
G. Alexandrescu et *A. Süszer*: Application des substances hydrotrop-actives dans la fabrication de la colle et de la gélatine . . 360

LABORATOIRE

E. Popper, I. Olteanu, H. Popescu et *Gh. Suciu*: Une méthode colorimetrique pour la détermination quantitative de l'antimoine dans les minérais 367

INNOVATIONS 370
CHRONIQUE 371
DOCUMENTATION 372
NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 382
RECENSIONS 384
DE L'ACTIVITÉ A.S.I.T.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Cr. Simionescu: Stazione sperimentale per la cellulosa, carta e fibre tessili vegetali ed artificiali—Milano 325
A. Constantin: Kolonnenberechnung für die Herstellung der wässerigen Salpetersäure . 327
E. Ruckenstein: Eine Theorie des Wärmeübertragungskoeffizienten eines Behälters mit Rührwerk 337
M. Dobreanu: Untersuchung chemischer Eigenschaften des Superphosphats mittels elektronometrischer Methode 339
I. Harati: Ionenaustauscher 343
O. Creangă: Zur Verwertung der inländischen Serpentine mittels elektrochemischer Methode 349
V. Duma: Fabrikationsmöglichkeiten der Blausäure in der R.V.R. 355
G. Alexandrescu und *A. Süszer*: Die Verwendung der hydrotrop-aktiven Stoffe in der Leim-und Gelatinefabrikation 360

LABORATORIUM

E. Popper, I. Olteanu, H. Popescu und *Gh. Suciu*: Eine kolorimetrische Methode für die quantitative Bestimmung des Antimons in Erzen 367

NEUERUNGEN 370
CHRONIK 371
DOKUMENTATION 372
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE NOTEN AUS ALLER WELT 382
REZENSIONEN 384
AUS DER A.S.I.T.-TAETIGKEIT

Könyvtár
TULAJDONA

REZUMATE

Cr. Simionescu: **Stazione sperimentale per la cellulosa. carta e fibre tessili vegetali ed artificiali-Milano.**

Autorul prezintă o notă asupra vizitei făcute la Staţiunea experimentală pentru celuloză, hîrtie şi fibre textile, vegetale şi artificiale din Milano.

A. Constantin: **Calculul coloanelor pentru fabricarea acidului azotic diluat.**

Se expune o metodă de calcul pentru dimensionarea turnurilor cu umplutură, pentru fabricarea acidului azotic diluat. Se studiază echilibrul şi cinetica reacţiei de oxidare a oxizilor de azot şi echilibrul reacţiei de absorbţie a oxizilor de azot în apă.

E. Ruckenstein: **O teorie pentru coeficientul de transport de căldură într-un vas cu agitator.**

In această lucrare este dezvoltată o teorie pentru coeficientul de transport de căldură de la un lichid amestecat cu ajutorul unui agitator cu braţe, la peretele vasului care-l conţine, condiţiile de agitare corespunzînd turbulenţei.

M. Dobreanu: **Cercetarea însuşirilor chimice ale superfosfatului prin metoda electronometrică.**

Aplicarea metodei electronometrice pentru cercetarea componenţilor superfosfatului se bazează pe echivalenţa dintre intensitatea emisiei, numărul de electroni emiţători şi cantităţile de componenţi ai superfosfatului introduşi în mediul de excitare.

I. Harati: **Schimbători de ioni.**

S-a expus o dare de seamă asupra istoricului, mecanismului şi structurii schimbătorilor de ioni. S-a insistat asupra evoluţiei folosirii răşinilor sintetice ca schimbători de ioni în lumina ultimelor perfecţionări, precum şi perspectivele de viitor ale acestei tehnici.

O. Creangă: **Valorificarea serpentinelor indigene pe cale electrochimică.**

Serpentina calcinată este atacată cu acid sulfuric de 10% provenit din celula de electroliză. Soluţia de sulfat se purifică de fier şi nichel care sînt apoi prelucraţi în mod special. Prin acest procedeu se obţine oxid de magneziu, pămînt decolorant, nichel sau compuşi de nichel, oxigen şi hidrogen.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Х. Симионеску: **Stazione sperimentale per la cellulosa, carta e fibre tessili vegetali ed artificiali—Milano.**

Дана заметка автора о посещении миланской опытной станции для целлюлозы, бумаги и растительного и искусственного волокна.

А. Константин: **Расчет колонн для производства разбавленной азотной кислоты.**

В статье описывается метод расчета насадочных колонн для производства разбавленной азотной кислоты.

Рассматриваются равновесие, кинетика окислительной реакции окислов азота и равновесие реакции абсорбции окислов азота, с образованием азотной кислоты.

Построена кривая равновесия для данных площади передачи массы.

Е. Рукенштейн: **Теория коэфициента теплопередачи в сосуде с мешалкой.**

В статье развивается теория коэфициента теплопередачи от жидкости смешиваемой при помощи лопастной мешалки к стенке сосуда, причем условая смешивания соответствуют турбулентности.

М. Добряну: **Исследование химических свойств суперфосфата электронометрическим методом.**

Применение электронометрического метода для исследования компонентов суперфосфата основано на эквивалентности между интенсивностью излучения, числом излучающих электронов и количествами компонентов суперфосфата, введенных в возбуждающую среду.

И. Харати: **Ионообменные вещества.**

В статье приводятся исторические данные, механизм и структура ионообменных веществ. Особое внимание уделено эволюции использования синтетических смол; в качестве ионообменных веществ указываются области применения этих явлений в свете последних достижений, а также перспективы дальнейшего развития этого вопроса.

О. Крянга: **Использование отечественного серпентина электролитным способом.**

Вкратце описывается технологический процесс, осуществленный химическим исследовательским институтом в течение 1952—1953 гг. в лаборатории и затем на пилотной установке. На основании проведенных испытаний явилось возможным полностью использовать серпентиновую руду, представляющую собой гидратированный силикат магния, порождаемый при выветривании оливин.

ZUSAMMENFASSUNGEN

Cr. Simionescu: **Stazione sperimentale per la cellulosa, carta e fibre tessili vegetali ed artificiali-Milano.**

Der Verfasser berichtet über seinen Besuch bei der Versuchsstation für Zellulose, Papier, Naturfasern und künstliche Fasern in Milano.

A. Constantin: **Kolonnenberechnung für die Herstellung der wässerigen Salpetersäure**

In diesem Artikel beschreibt man eine Berechnungsmethode für die Dimensionierung der mit Füllkörper versehenen Türme für die Herstellung der wässerigen Salpetersäure. Man studiert das Gleichgewicht, die Kynetik der Oxydationsreaktion der Stickstoffoxyde und das Gleichgewicht der Absorbtionsreaktion der Stickstoffoxyde mit Wasser.

E. Ruckenstein: **Eine Theorie des Wärmeübertragungskoeffizienten eines Behälters mit Rührwerk.**

Dieser Artikel befasst sich mit der Entwicklung einer Theorie für den Wärmeübertragungskoeffizienten einer Flüssigkeit die an den Wänden des Behälters durch ein Rührwerk mit Armen in den der Trübung entsprechenden Rüttelbedingungen vermischt wird.

M. Dobreanu: **Untersuchung chemischer Eigenschaften des Superphosphats mittels elektronometrischer Methode**

Die Anwendung der elektronometrischen Methode für Untersuchungen der Superphosphat — Komponenten. begründet sich auf die Aequivalenz zwischen der Emissionsintensität, der Zahl der aussendenden Elektronen und der im anregenden Wirkungskreis eingeführten Superphosphat-Komponenten.

I. Harati: **Ionenaustauscher**

In diesem Artikel wird die geschichtliche Entwicklung, der Mechanismus und die Struktur der Ionenaustauscher vorgeführt. Besonders wird auf die Entwicklung der Verwendung der Kunstharze als Ionenaustauscher hingewiesen und deren Anwendungsgebiete im Rahmen der letzten Vervollkommnungen, wie auch die Zukunftsmöglichkeiten dieser Technik veranschaulicht.

O. Creangă: **Zur Verwertung der inländischen Serpentine mittels elektrochemischer Methode.**

Das kalzinierte Serpentin wird mit 10%-iger aus der Elektrolysenzelle herstammende Schwefelsäure behandelt. Die Sulfatlösung wird von Eisen und Nicket gereinigt, welche auf besonderer Weise verarbeitet werden.

Durch dieses Verfahren erzeugt man Magnesiumoxyd, Fullererde, Nickel oder Nickelverbindungen, Oxyde und Wasserstoff.

V. Duma: **Posibilităţi de fabricare a acidului cianhidric în R. P. R.**

Se face o descriere a metodei de obţinere a acidului cianhidric din gaz metan, amoniac şi aer, precum şi a metodei de obţinere din formamidă. Din compararea acestor două metode se trag concluzii în urma cărora se recomandă introducerea în R.P.R. a metodei de fabricare a acidului cianhidric din gaz metan, amoniac şi aer.

В. Дума: **Возможности производства цианистой кислоты в РНР.**

Описывается метод производства синильной кислоты из метана, аммиака и воздуха, а также метод производства формамида. Путем сравнения обоих методов, рекомендуется внедрение в РНР метода производства синильной кислоты из метана, аммиака и воздуха.

V. Duma: **Fabrikationsmöglichkeiten der Blausäure in der R.V.R.**

Es wird die Methode für die Gewinnung der Blausäure aus Methan, Amoniak und Luft, wie auch diejenige für die Gewinnung aus Formamid beschrieben. Aus dem Vergleich beider Methoden, werden Schlussfolgerungen gezogen, in deren Folge die Einführung der Fabrikationsmethode aus Methan, Amoniak und Luft in der R.V.R. empfohlen wird.

G. Alexandrescu şi A. Süszer: **Aplicarea substanţelor hidrotrop-active la fabricarea cleiului şi a gelatinei.**

Se descrie aplicarea substanţelor hidrotrope la fabricarea cleiului din piele. Prin folosirea acestor substanţe se poate elimina complet faza de macerare din procesul tehnologic. Ciclul de fabricaţie se scurtează esenţial şi se obţin randamente şi calităţi superioare celor rezultate prin vechiul procedeu.

Г. Александреску и А. Зюссер: **Применение гидротропно активных веществ в производстве клея и желатины.**

Описывается применение гидротропных веществ в производстве клея из кожи. Благодаря использованию этих веществ возможно полное устранение фазы мацерации из технологического процесса. Производственный цикл значительно сокращается, причем получается высокие выход и качество продуктов по сравнению с результатами достигаемыми при применении старого способа.

G. Alexandrescu und A. Süszer: **Die Anwendung der hydrotropaktiven Stoffe in der Leim- und Gelatineherstellung**

Die Verfasser beschreiben die Anwendung der hydrotrop-aktiven Stoffe für die Lederleimerzeugung. Durch Benützung dieser Stoffe kann die Behandlung mit Kalkmilch vollständig ausgeschaltet werden. Der Fabrikationszyklus wird dadurch wesentlich verkürzt und die Ausbeute und die Qualität sind besser als diejenigen des alten Verfahrens.

E. Popper, I. Olteanu, H. Popescu şi Gh. Suciu: **O metodă colorimetrică pentru determinarea cantitativă a stibiului**

In acest articol, autorii propun o metodă uşoară şi rapidă pentru determinarea cantitativă a stibiului din minereuri, reducînd timpul de analiză la 3—4 ore. Metoda va putea da rezultate pozitive şi pentru determinarea cantitativă a stibiului din aliaje şi medicamente.

Е. Поппер, И. Олтяну, Х. Попеску и Г. Сучу: **Колориметрический метод количественного определсния сурьмы в руде.**

Авторы предлагают скоростной и легкий метод количественного определения сурьмы в руде, причем продолжительность анализа снижается до 3—4 часов. Метод может дать положительные результаты и при количественном определении сурьмы в сплавах и лекарственных средствах.

E. Popper, I. Olteanu, H. Popescu und Gh. Suciu: **Eine kolorimetrische Methode für die quantitative Bestimmung des Antimons in Erzen.**

Man beschreibt eine leichte und rasche Methode für die quantitative Bestimmung des Antimons in Erzen, wodurch die Dauer der Analyse auf 3—4 Std. verkürzt wird. Die Methode wird auch für die quantitative Bestimmung des Antimons in Legierungen, und Arzneimitteln verwendet.

C. Perovici: **Supapă cu mercur pentru mărirea presiunii gazelor produse în aparate Kipp.**

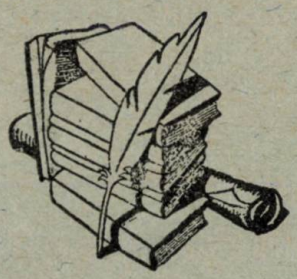
Se descrie o inovaţie cu aplicabilitate în polarografie, constînd dintr-o supapă cu mercur, care înlocuieşte supapa cu apă utilizată curent. Supapa cu mercur poate mări presiunea gazelor produse în aparatul Kipp, pînă la valori cu totul suficiente pentru polarografie.

К. Перович: **Ртутный клапан для увеличения напора газов полученных аппаратами Киппа.**

Описывается иновация применимая в области полярографии, состоящая из ртутного клапана, заменяющего водяной клапан. Клапан позволяет увеличение напора газов в аппарате Киппа до величин вполне достаточных для полярографии.

C. Perovici: **Quecksilberventil für die Druckerhöhung der im Kippapparat erzeugten Gase**

Es wird eine in der Polarografie angewandte Neuerung eines Quecksilberventils beschrieben, welches das allgemein benützte Wasserventil ersetzt und welches den Druck der im Kippapparat erzeugten Gase auf Werte erhöht, die für die Polarografie vollkommen genügend sind.



REVISTA DE CHIMIE

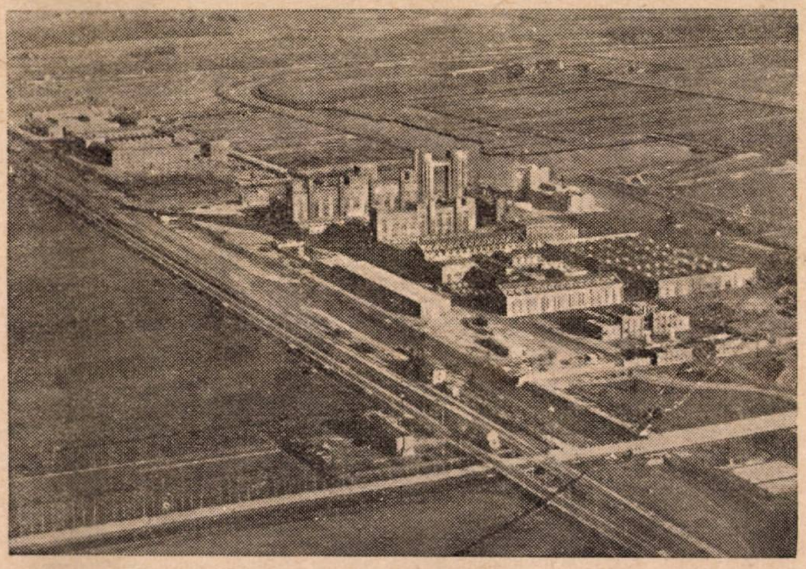
ANUL VII N-rul 6 IUNIE 1956

Országos Műszaki Könyvtár TULAJDONA

STAZIONE SPERIMENTALE PER LA CELLULOSA, CARTA E FIBRE TESSILI VEGETALI ED ARTIFICIALI — MILANO

Prof. CR. SIMIONESCU
Membru corespondent al Academiei R. P. R.

In perioada 21 februarie — 17 martie o delegație a Ministerului Industriei Chimice a vizitat Italia și cu această ocazie a cunoscut frumoasa activitate a Stațiunii experimentale pentru celuloză, hîrtie și fibre textile vegetale și artificiale din Milano condusă de colegul nostru Prof. dr. Germano Centola.



Complexul industrial Torviscosa

Stațiunea, cu o vechime de peste 60 de ani, are în momentul de față preocupări în direcția cercetărilor fundamentale, a cercetărilor cu caracter tehnologic și însfîrșit, efectuează analize atît pentru materia primă din sector, cît și pentru produsele finite.

Alături de profesorul Germano Centola *există în institut un număr însemnat de oameni de știință valoroși care aduc un aport apreciabil la dezvoltarea cunoștințelor noastre, în special în domeniul celulozei, hîrtiei și fibrelor artificiale. Voi cita pe dr.* Francesco Pancirolli, *directorul adjunct al institutului, dr.* Francesca Taraschi, *specialistă în probleme de histologie a fibrelor, dr.* Domenico Borruso, *dr.* Guerando Poles, *dr.* A. Della Giovanna, G. Prati *și mulți alții.*

De menționat că prof. Centola *conduce și centrul național de studii și cercetări pentru industria textilă, care, deși în al treilea an de activitate, a efectuat o serie de lucrări în domeniul celulozei pentru viscoză, al structurii și proprietăților fibrelor artificiale, al polimerilor sintetici filabili în soluții, a copolimerilor vinilici, a modificărilor în structura fibrelor poliamidice în timpul întinderii; de asemenea remarcăm lucrările privind examinarea aparaturii pentru analiza textilă, a reprezentării grafice a țesăturilor etc. În trecut, preocupările directorului institutului au fost de chimie fizică. Încă în 1933, se impune cu un studiu asupra teoriei soluțiilor concentrate cu electroliți puternici; studiile de chimie fizică, care au fost și ulterior continuate, se reflectă actualmente în rezultatele cercetărilor fundamentale a școlii de celuloză italiene.*

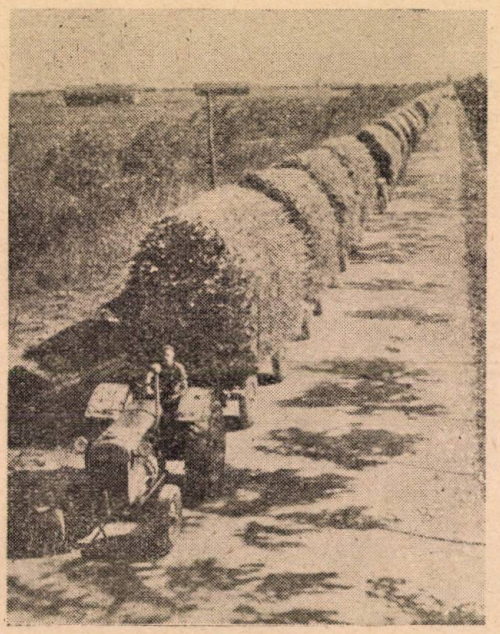
Ar fi greu să cuprindem într-o expunere sumară totalitatea lucrărilor publicate pînă în prezent de stațiunea experimentală pentru celuloză, hîrtie și fibre textile de la Milano, pe de o parte dat fiind numărul mare de ani de cînd ea funcționează, pe de altă parte, datorită fecundității și seriozității sale.

Vom reține numai cîteva direcții principale de orientare, suficiente însă ca să dea o imagine clară asupra cuprinderii problemelor din profilul stațiunii.

I. **Probleme de structură.** *Se remarcă cercetările publicate în 1936, privitoare la structura amidonului, a acetil-celulozei solubile în acetonă*

(celit), *a structurii și proprietăților mecanice pentru peliculele și fibrele de acetoceluloză, cele publicate în 1938, cuprinzînd structura micelară a celulozei, cercetări asupra celulozei amorfe, cele care încep în 1941, sub titulatura: „Cercetări asupra relațiilor dintre structura și proprietățile fibrelor". etc.*

II. **Probleme de reactivitate a celulozei au stat** *în permanență în atenția oamenilor de știință ai institutului din Milano. Chiar în 1935 se publică un studiu privind mercerizarea celulozei. Urmează studii de maturare a alcali-celulozei în 1938,*



Transportul stufului

de nitrare a cînepei și a celulozelor impure, de formare și descompunere a alcali-celulozei, pentru ca în ultima vreme să apară lucrările privind determinarea fracțiunilor de celuloză insolubilă, de reactivitatea celulozei cu scopul precis al aplicațiilor pentru obținerea celulozei pentru viscoză (1953—1955).

III. **Studii asupra polimerilor sintetici filabili în soluție** *efectuate cu scopul de a cunoaște dimensiunile și forma în soluție a macromoleculelor unor polimeri filabili. In special se menționează eforturile în direcția perfecționării tehnicii experimentale legate de determinarea constantei de difuzie, precum și de precizia cu care este posibilă obținerea greutății moleculare a substanței macromoleculare cu ajutorul ultracentrifugei. Aceste studii privesc în particular polimerii de stiren, vinil și tereftalat de etilen. S-au obținut copolimeri de nitril acrilic cu clorură de vinil.*

S-a folosit analiza roentgenografică pentru cercetarea modificărilor de structură în timpul întinderii fibrelor poliamidice.

IV. **Lucrări în legătură cu metodele de analiză și control** *au fost efectuate în ultima vreme și privesc, în primul rînd, o examinare critică a aparaturii textile, a folosirii dinamometrului Instron pentru comportarea la deformare a unei serii de fibre ca mătase viscoză, mătase BX, cuproamoniacală, acetat, fortisan, dakron, orlon, movil, lînă etc.*

Departe de a epuiza totalitatea preocupărilor actuale ale centrului italian de celuloză, hîrtie și fibre textile, am socotit util ca să enumerăm doar cîteva din cele mai însemnate realizări.

Incepînd din 1954—1955, prof. Germano Centola *și colaboratorii au dat o nouă explicație asupra formării și structurii hîrtiei punînd în evidență unele analogii de structură existente între peliculele de celuloză regenerate din soluție și foile de hîrtie. De asemenea, se remarcă preocuparea în direcția tratatelor de specialitate, preocupare pe care o subliniem citînd lucrarea:* „Cercetări asupra defectelor în țesături" *de dr. A.* Della Giovanna *și dr.* G. Poles *(1953), precum și* „Analiza pastelor pentru hîrtie" *de aceiași autori.*

Stațiunea experimentală pentru celuloză, hîrtie și fibre textile, de la Milano este un puternic și cunoscut centru de știință italian, apreciat de noi încă înainte de vizita făcută în Italia, datorită publicațiilor din revista l'Industria della Carta.

Contactul direct cu prof. Germano Centola *și colaboratorii săi principali, ne-a permis să ne întărim convingerea că asemenea întîlniri sînt foarte utile cunoașterii mai în adîncime a aspectelor de muncă ale stațiunii cu speranța unei colaborări rodnice în viitor.*

Trebuie să menționăm că în Italia s-a dat o frumoasă rezolvare problemei valorificării stufului în celuloză pentru fibre artificiale. La fabrica Torviscosa aparținînd de SNIA Viscoza se prelucrează stuful italian (Arundo-donax) din culturi proprii, de pe o suprafață de peste 5 000 ha prin procedeul cu bisulfit de calciu, cu hidroliză prealabilă, pentru obținerea alcoolului etilic, amilic, etc, (800 000 l alcool per an).

De asemenea, se fac studii cuprinzătoare pentru folosirea lemnului de eucalipt, care crește foarte repede, în industria de celuloză și hîrtie. Se obține o bună pastă mecanică din lemn de plop și s-au construit fabrici care produc celuloză papetară din paie de grîu, prin procedeul clor-natron (Pomilio) continuu sau discontinuu.

Problema înlocuirii lemnului de conifere cu plante anuale a stat și în preocuparea stațiunii experimentale de la Milano care și-a dat contribuția sa la dezvoltarea actuală a industriei italiene de celuloză și hîrtie.

Din vizita făcută la fabrica de celuloză de la Torviscosa (lîngă Triest), am constatat că sînt multe probleme de studii care ne apropie și că o colaborare între chimiștii italieni și romîni nu poate fi decît folositoare ambelor țări în special în domeniul valorificării industriale a stufului.

J 5h89/60
LEFORDITVA

CALCULUL COLOANELOR PENTRU FABRICAREA ACIDULUI AZOTIC DILUAT

Ing. ANIŞOARA CONSTANTIN

Acidul azotic se prepară din amoniac, care se oxidează mai întîi în oxid de azot. Oxidul de azot se oxidează în oxizi superiori de azot, care se absorb în apă cu formarea de acid azotic diluat. Procesul de oxidare a oxizilor de azot şi de absorbţie în apă sau soluţie de acid azotic diluat se realizează în turnuri cu umplutură, în care gazele nitroase circulă succesiv dintr-un turn într-altul în contracurent cu soluţia apoasă. Circuitul în contracurent de gaz şi soluţie apoasă de acid azotic este condiţia principală care asigură obţinerea acidului de o concentraţie cît mai ridicată. Circulaţia gazului şi a lichidului în diferitele turnuri poate fi în curent paralel sau în contracurent.

Oxizii superiori de azot de diferite grade se formează în faza gazoasă, în funcţie de condiţiile de temperatură, presiune şi procent de oxigen din amestecul gazos, după reacţiile :

$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 \qquad (1)$$

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 \qquad (2)$$

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \qquad (3)$$

Aceşti oxizi reacţionează cu apa, după următoarele reacţii :

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 + 27\,730 \text{ cal} \qquad (4)$$

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 + 14\,130 \text{ cal} \qquad (5)$$

$$N_2O_3 + H_2O = 2\,HNO_2 + 13\,300 \text{ cal} \qquad (6)$$

Procesul de formare a acidului azotic şi azotos se realizează în fază lichidă, fiind determinat de dizolvarea bioxidului şi tetraoxidului de azot în apă.

Acidul azotic se formează şi în faza gazoasă, însă în cantităţi foarte mici, din reacţia dintre vaporii de apă şi oxizii de azot.

Acidul azotos format la absorbţia oxizilor de azot este instabil şi se descompune după ecuaţia :

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O - 18\,130 \text{ cal} \qquad (7)$$

Acidul azotos este stabil numai în soluţii foarte diluate şi la temperaturi mai mici de 0°C.

Rezultă deci că reacţia de formare a acidului azotic se desfăşoară în următoarele faze :

1. Oxidarea oxidului de azot în oxizi superiori de azot.
2. Difuzia oxizilor de azot din faza gazoasă în faza lichidă prin pelicula de la limita gaz-lichid.
3. Reacţia dintre oxizii de azot cu apă şi formarea acidului azotic şi azotos.
4. Descompunerea acidului azotos în acid azotic şi oxid de azot, care se degajă din soluţie.

Procesul lent, care determină viteza absorbţiei oxizilor de azot este difuzia prin pelicula gazoasă.

Calculul unei coloane pentru fabricarea acidului azotic trebuie să rezolve două probleme :

A. Determinarea volumului liber de turn necesar pentru oxidarea pînă la un grad de oxidare propus.

B. Determinarea suprafeţei de umplutură necesară absorbţiei.

A. OXIDAREA OXIDULUI DE AZOT

1. Determinarea volumului de oxidare

Volumul de oxidare se deduce din ecuaţia :

$$V = Q \cdot \tau \qquad (8)$$

în care :

V — volumul de oxidare m^3 ;

Q — debitul de gaze m^3/s ;

τ — timpul de oxidare s.

Reacţia principală, după care decurge procesul de oxidare este reacţia (1).

Timpul de oxidare se deduce din ecuaţia cinetică integrală a reacţiei de oxidare, cunoscîndu-se constantele de viteză a reacţiei directe şi a reacţiei inverse sau una din constantele de viteză şi constanta de echilibru.

2. Echilibrul reacţiei de oxidare (1)

Dependenţa constantei de echilibru de temperatură se exprimă prin ecuaţia :

$$\lg K = \lg \frac{P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{NO_2}^2} = -\frac{5749}{T} + 1{,}75 \lg T - 0{,}0005\, T + 2{,}839. \qquad (9)$$

In tabela 2, sînt date valorile calculate şi determinate experimental ale constantei de echilibru a reacţiei de oxidare.

Pentru calcularea gradului de oxidare a oxidului de azot, se exprimă presiunea parţială a gazelor din ecuaţia de echilibru în funcţie de presiunea totală şi de concentraţii.

Se notează :

$2\,a$ — concentraţia iniţială NO (moli) ;

b — concentraţia iniţială O_2 (moli) ;

x — gradul de oxidare al oxidului de azot ;

P — presiunea totală a gazului, în at.

Se consideră cantitatea totală de gaze egală cu unitatea.

Presiunile parţiale ale componenţilor gazului la echilibru sînt :

$$P_{NO} = \frac{2a(1-x)\,P}{1-ax} \; ; \; P_{O_2} = \frac{b-ax}{1-ax}\, P \; ;$$

$$P_{NO_2} = \frac{2\,ax}{1-ax}\, P.$$

Se înlocuiesc valorile presiunilor parţiale în ecuaţia de echilibru :

$$K = \frac{P_{NO}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{NO_2}^2} = \frac{(1-x)^2\,(b-ax)}{x^2\,(1-ax)} \cdot P \qquad (10)$$

Fig. 1 reprezintă variaţia gradului de oxidare a unui amestec gazos, care conţine 9,92 % NO şi 5,68 % O_2 cu temperatura şi presiunea.

Din diagramă rezultă că temperaturile scăzute şi presiunile ridicate determină formarea bioxidului de azot. La temperaturi mai mici de 200°C, reacţia de oxidare a oxidului

Formule pentru calculul vitezei de oxidare NO în NO_2 cu oxigen — *Tabela 1*

$K_c \cdot \tau = \frac{1}{(b-a)^2}\left[\frac{(b-a)\,x}{(a-x)\,a} + \ln\frac{(a-x)\,b}{(b-x)\,a}\right]$	
$K_c \cdot \tau = \frac{1}{(b-a)^2}\left[\frac{(b-a)\,\alpha}{(1-a)\,\alpha} + \ln\frac{1-\alpha}{1-\frac{a\alpha}{b}}\right]$	
$K_p \cdot \tau \cdot p^2 = \frac{1}{(b-a)^2}\left[\frac{(b-a)\,\alpha}{(1-\alpha)\,a} + \ln\frac{1-\alpha}{1-\frac{a\alpha}{b}}\right]$	
$K_p \cdot \tau \cdot p^2 = \frac{1}{(a-b)^2}\left[\ln\frac{1-\frac{b\alpha}{a}}{1-\alpha} - \frac{(a-b)\,\alpha}{\left(\frac{a}{b}-\alpha\right)a}\right]$	Cantitate insuficientă de oxigen · α = gradul de utilizare a oxigenului $\alpha = x \cdot \frac{a}{b}$
$K_c \cdot a^2 \cdot \tau = \frac{a}{(\gamma-1)\,(1-\alpha)} + \frac{1}{(\gamma-1)^2}\ln\frac{\gamma(1-\alpha)}{(\gamma-\alpha)}$	
$K \cdot \tau = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}$	Raport echivalent NO : O_2 $a = b$
$2K \cdot \tau = \frac{1}{(1-\alpha)^2 a^2} - \frac{1}{a^2}$	Raport echivalent NO : O_2 $a = b$
$K \cdot \tau = \frac{\alpha}{ab\,(1-\alpha)}$	Raportul $\frac{b}{2a} > 10$ [Exces mare de oxigen]
$K\% \cdot \tau = \frac{\alpha}{a\,(1-\alpha)}$	Exces mare de oxigen şi temperatură joasă

Unităţile de măsură a termenilor ecuaţiilor

k	$2a$	b	τ	α
$K\%$	% volum	% volum	secunde	părţi de unitate
K_c	moli/l	moli/l	,,	,, ,, ,,
K_p	părţi de unitate	părţi de unitate	,,	,, ,, ,,

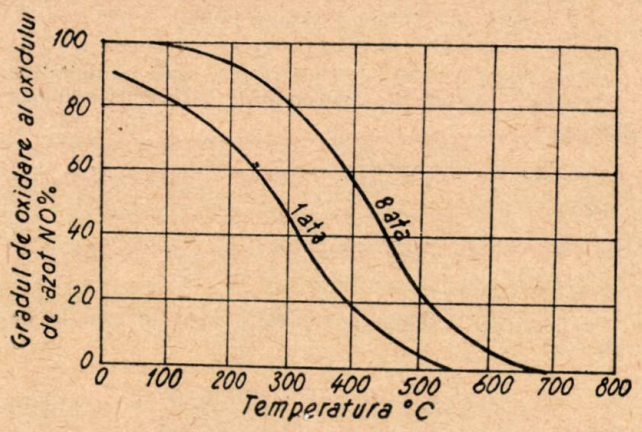


Fig. 1. Gradul de oxidare la echilibru al oxidului de azot în funcţie de temperatură şi presiune.

de azot *decurge practic ireversibil* în sensul formării bioxidului de azot. La temperaturi mai mari de 700°C, are loc disociaţia completă a bioxidului de azot în oxid de azot şi oxigen.

Tabela 2

Constantele de echilibru ale reacţiei de oxidare
Constanta de echilibru K

Temperatura °C	Constanţa de echilibru k		Temperatura °C	Constanţa de echilibru K	
	Determinată experimental	Calculată		Determinată experimental	Calculată
225,9	0,0000608	0,0000614	398,4	0,0762	0,0773
246,5	0,000184	0,000184	454,7	0,382	0,384
297,4	0,00197	0,00199	513,8	0,637	0,611
353,4	0,0176	0,0175	552,3	3,715	3,690

3. Cinetica reacţiei de oxidare

Determinarea timpului de oxidare. Ecuaţia diferenţială a vitezei reacţiei de oxidare a oxidului de azot cu oxigen are forma

$$\frac{dC_{NO_2}}{d\tau} = K_1\, C^2_{NO} \cdot C_{O_2} - K_2\, C^2_{NO_2} \qquad (11)$$

în care :

K_1, K_2 — constantele de viteză pentru reacţia directă şi reacţia inversă ;

C_{NO}, C_{O_2}, C_{NO_2} — concentraţiile în momentul dat.

Constanta de echilibru K fiind egală cu raportul constantelor de viteză pentru reacţia directă şi inversă K_1 şi K_2, rezultă în cazul disociaţiei bioxidului de azot :

$$K = \frac{C^2_{NO_2}}{C^2_{NO} \cdot C_{O_2}} = \frac{K_2}{K_1} \qquad (12)$$

înlocuind

$$K_2 = K_1 \, K$$

ecuaţia vitezei de reacţie devine :

$$\frac{dC_{NO_2}}{d\tau} = K_1 \, (C^2_{NO} \cdot C_{O_2} - K \, C^2_{NO_2}). \qquad (13)$$

La temperaturile, la care se lucrează în practică, 20...25°C, oxidarea oxidului de azot decurge ireversibil ; în acest caz, disociaţia bioxidului de azot poate fi neglijată şi ecuaţia vitezei de oxidare are următoarea formă :

$$\frac{dC_{NO_2}}{d\tau} = K_1 \, C^2_{NO} \cdot C_{O_2}. \qquad (14)$$

Viteza de oxidare a oxidului de azot se poate determina sau după cantitatea bioxidului de azot format, sau după cantitatea oxidului de azot oxidat, sau după cantitatea oxigenului reacţionat.

Se notează :
x — micşorarea concentraţiei oxigenului în timpul τ ;
$2a$ — concentraţia iniţială a oxidului de azot ;
b — concentraţia iniţială a oxigenului.

Rezultă :

$$C_{NO_2} = 2x \; ; \; C_{NO} = 2(a - x) \; ; \; C_{O_2} = (b - x)$$

$$\frac{dC_{NO_2}}{d\tau} = K_1 \; C^2_{NO} \cdot C_{O_2} = \frac{dx}{d\tau} = 2 K_1 (a - x)^2 (b - x).$$

Dacă se notează $2 K_1 = K_c$, se obţine următoarea ecuaţie diferenţială :

$$\frac{dx}{d\tau} = K_c (a - x)^2 (b - x). \qquad (15)$$

Integrînd această ecuaţie, se obţine ecuaţia principală pentru determinarea vitezei de oxidare a oxidului de azot.

$$K_c \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\left(\frac{(b-a)x}{(a-x)a} + \ln \frac{(a-x)\,b}{(b-x)a} \right) \right]. \qquad (16)$$

Valorile constantei de viteză a reacţiei de oxidare a oxidului de azot ($K_c = 2 K_1$) pentru concentraţii exprimate în moli/l şi timpul în minute sînt date în tabela 3.

Tabela 3

Constantele vitezei de oxidare a NO

Concentraţia moli/l timpul în minute

Temp. °C	$K_c \cdot 10^{-6}$	$\frac{K_t + 10}{K_t}$	Temp. °C	$K_c \cdot 10^{-6}$	$\frac{K_t + 10}{K_t}$
0	2,09	0,912	200	0,786	0,980
30	1,59	0,932	240	0,725	0,989
60	1,31	0,953	300	0,677	0,993
100	1,08	0,968	340	0,659	0,995
140	0,93	0,973			

Coeficientul $\frac{K_t + 10}{K_t}$ arată cum variază constanta de viteză cu mărirea temperaturii cu 10°C. La temperaturi mai mari de 300°C, coeficientul de temperatură a vitezei de oxidare a oxidului de azot se apropie de unitate, iar constanta de viteză K de valoare constantă.

In tabela 4 sînt date valorile constantei de viteză a disociaţiei bioxidului de azot determinate experimental şi calculate din valorile constantei de viteză a reacţiei directe şi constantei de echilibru.

Tabela 4

Constantele de viteză ale reacţiei de disociaţie a NO_2

Temperatura °C	k_2 calculată	k_2 determinată experimental	$\frac{K_t + 10}{K_t}$
319	66,4	61,0	—
330	97	89,3	1,5
354	222	204	1,5
378	485	478	1,53
383	501	568	1,51

La calculul vitezei de oxidare a oxidului de azot, concentraţia componenţilor se poate exprima nu numai prin cantitatea de moli/l gaz, dar şi în procente volumetrice sau presiuni parţiale ; timpul de reacţie se poate exprima în secunde. Atunci :

$$K\,\% = \frac{K_c}{60} \left(\frac{P}{100} RT \right)^2$$

$$K_p = \frac{K_c}{60} (RT)^2$$

în care :
K_c este constanta vitezei de reacţie pentru concentraţii exprimate în moli/1 şi timpul în minute ;
$K\,\%$ — constanta vitezei, care corespunde concentraţiilor exprimate în % volum şi timpul în secunde ;
K_p — constanta vitezei, care corespunde concentraţiei exprimate în presiuni parţiale (atmosfere) şi timpul în secunde ;
P — presiunea totală a gazului în at ;
R — constanta gazelor = 0,0821 at/mol°C ;
T — temperatura °K.

Valorile constantelor de viteză de reacţie sînt date în tabela 5.

Tabela 5

Constantele vitezei de oxidare a NO cu oxigen la diferite temperaturi

Timpul în secunde

Temperatura °C	K_c	K_p	K% (la 1 ata)
0	$3{,}48 \cdot 10^4$	69,3	0,00693
30	$2{,}65 \cdot 10^4$	42,8	0,00428
60	$2{,}18 \cdot 10^4$	29,2	0,00292
100	$1{,}80 \cdot 10^4$	19,5	0,00195
140	$1{,}55 \cdot 10^4$	13,5	0,00135
200	$1{,}31 \cdot 10^4$	8,71	0,000871
240	$1{,}21 \cdot 10^4$	6,83	0,000683
300	$1{,}12 \cdot 10^4$	5,13	0,000513
340	$1{,}10 \cdot 10^4$	4,34	0,000434
390	$1{,}08 \cdot 10^4$	3,66	0,000366

Pentru calculul vitezei de oxidare a oxidului de azot, sînt propuse o serie de ecuaţii (vezi tabela 1).

Dacă în ecuaţia (16), valoarea concentraţiei oxigenului X se exprimă prin gradul de oxidare a oxidului de azot $\alpha = \frac{X}{a}$, obţinem ecuaţia :

$$K_c \tau = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\left(\frac{(b-a)\alpha}{(1-\alpha)\,a} + \ln \frac{1-\alpha}{1 - \frac{a}{b}\,\alpha} \right) \right]. \qquad (17)$$

Dacă în ecuaţia vitezei de reacţie se înlocuiesc constantele prin presiuni, se obţine :

$$\frac{d_{P_{NO_2}}}{d\tau} = K_1 \; P^2_{NO} \cdot P_{O_2}. \qquad (18)$$

Se notează :

$2a$ — concentraţia iniţială a oxidului de azot în unităţi ;
b — concentraţia iniţială a oxigenului în unităţi ;
P — presiunea totală în atmosfere.

Rezultă :

$$P_{NO} = 2\,a\,(1-\alpha)\,P$$

$$P_{O_2} = (b - a\,\alpha)\;P$$

$$P_{NO_2} = 2\,a\,\alpha \;\; P.$$

Înlocuind aceste valori în ecuaţia (18), rezultă

$$\frac{d\,a\,\alpha}{d\,\tau} = 2\,K_1 \;\; P^2\,a^2\,(1-\alpha)^2 \;\; (b - a\,\alpha) =$$

$$= K_p\,P^2 a^2\,(1-\alpha)^2 \;\; (b - a\,\alpha). \qquad (19)$$

mul de reacţie necesar pentru oxidarea oxidului de azot micşorîndu-se invers proporţional cu creşterea presiunii (legea gazelor), timpul necesar va fi invers proporţional cu presiunea la cub.

Se remarcă că viteza de oxidare a oxidului de azot se măreşte cu scăderea temperaturii în funcţie de creşterea constantei de viteză, după cum rezultă din tabela nr. 5.

Insemînd prin γ raportul concentraţiei oxigenului faţă de jumătatea concentraţiei oxidului de azot $\gamma = \frac{b}{a}$ şi înlocuind în ecuaţia (17) $b = a\,\gamma$, se obţine o ecuaţie de forma :

$$K_c\,a^2\,\tau = \frac{\alpha}{(\gamma-1)\,(1-\alpha)} + \frac{1}{(\gamma-1)^2} \ln \frac{\gamma\,(1-\alpha)}{\gamma-\alpha}. \qquad (21)$$

Cu această ecuaţie, Karzovin a construit o nomogramă pentru determinarea vitezei de oxidare a oxidului de azot (fig. 2).

B. ABSORBŢIA OXIZILOR DE AZOT

Echilibrul reacţiei de formare a acidului azotic

Reacţia principală, care determină procesul vitezei de absorbţie al oxizilor de azot este exprimată prin ecuaţia :

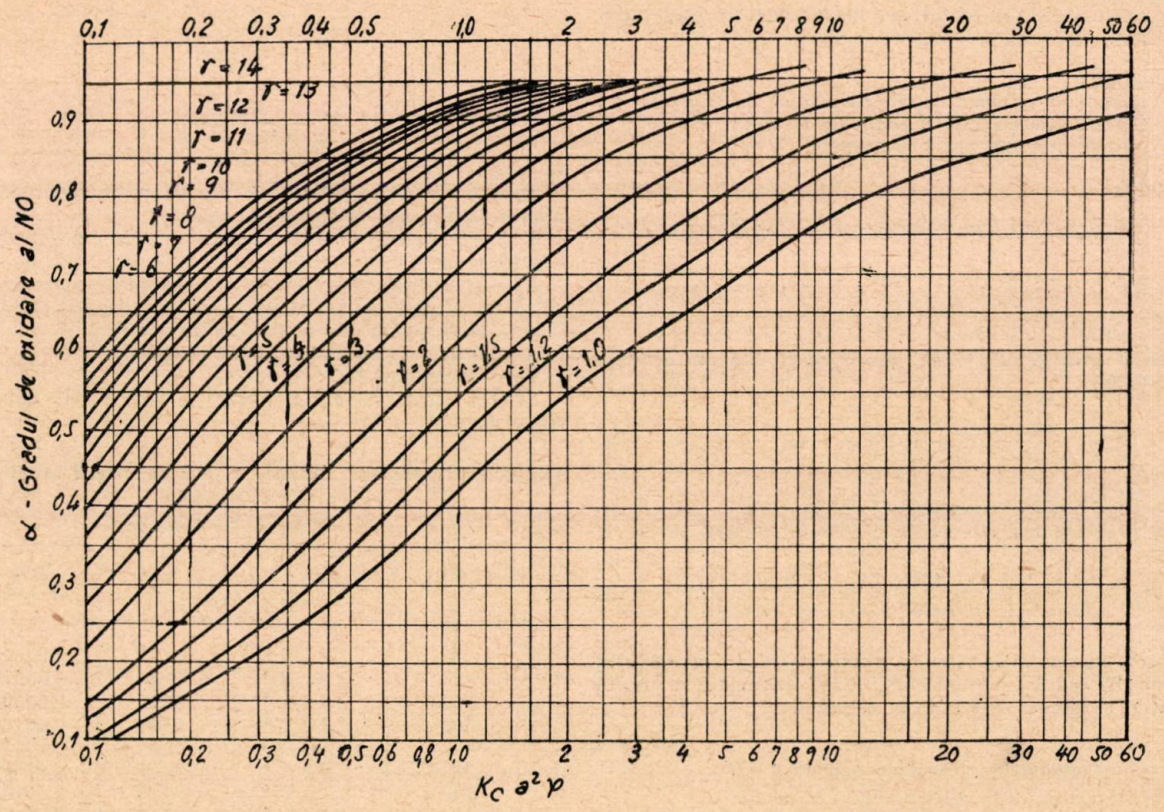


Fig. 2. Nomograma pentru determinarea timpului de oxidare a oxidului gazos.

Dacă se notează $2\,K_1 = K_p$, constantă ale cărei valori sînt date în tabela 5, rezultă după integrare

$$K_p\,\tau\,P^2 = \frac{1}{(b-a)^2}\left[\left(\frac{(b-a)\alpha}{(1-\alpha)a} + \ln\frac{1-\alpha}{1-\frac{a}{b}\,\alpha}\right)\right]. \qquad (20)$$

Din ecuaţia (18) rezultă că viteza de reacţie este proporţională cu presiunea la cub şi anume : presiunea parţială a oxidului de azot la puterea a doua şi presiunea parţială a oxigenului la puterea întîia.

Timpul necesar pentru oxidarea oxidului de azot este invers proporţional cu presiunea la puterea a doua ; volu-

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO + 32\,530 \text{ kcal}. \qquad (22)$$

Constanta de echilibru

$$K = \frac{P_{NO} \cdot P^2_{HNO_3}}{P^3_{NO_2} \cdot P_{H_2O}}$$

poate fi considerată ca un produs a două constante parţiale ;

$K = K_1 \cdot K_2$, în care :

$$K_1 = \frac{P_{NO}}{P^3_{NO_2}} \; ; \; K_2 = \frac{P^2_{HNO_3}}{P_{H_2O}}.$$

Constanta K_1 a fost calculată din presiunile parţiale ale oxidului şi bioxidului de azot deasupra soluţiei de acid azotic de o concentraţie determinată; constanta K_2 a fost determinată din presiunea vaporilor deasupra acidului azotic.

Constanta K este funcţie numai de temperatură, pe cînd constantele K_1 şi K_2 depind şi de concentraţia acidului azotic.

Valorile constantelor sînt indicate în tabela 6.

sorbţia oxizilor de azot este greu de obţinut acid cu o concentraţie mai mare de 50 % la presiunea atmosferică şi cu o concentraţie de 60 % la presiunea 8 ata.

A. V. Tihonov a studiat constanta K_1 într-un interval mai larg de concentraţii.

Pentru concentraţii ale acidului mai mici de 68 % HNO_3, valoarea constantei de echilibru se determină prin ecuaţia:

$$\lg K_1 = 21{,}98 - 0{,}1047\ (\%\ HNO_3) - 0{,}0464\ T \qquad (23)$$

Tabela 6

Constantele de echilibru ale reacţiei dintre NO_2 şi H_2O

Concentraţia HNO_3 %	$\lg K_1$			$\lg K_2$			$\lg K$		
	25°	50°	75°	25°	50°	75°	25°	50°	75°
24,1	+5,37	+4,2	+3,17	−7,77	−6,75	−5,66	−2,40	−2,55	−2,49
33,8	+4,36	+3,18	+2,19	−6,75	−5,65	−4,66	−2,39	−2,47	−2,47
40,2	+3,7	+2,58	+1,63	−5,91	−4,86	−3,97	−2,21	−2,28	−2,35
45,1	+3,2	+2,1	+1,18	−5,52	−4,44	−3,5	−2,30	−2,34	−2,32
49,4	+2,75	+1,67	+0,77	−5,12	−3,93	−3,11	−2,38	−2,26	−2,34
69,9	−0,13	−0,69	−1,12	−2,12	−1,69	−1,27	—	—	—
						Medie	−2,34	−2,38	−2,39

Practic, calculul echilibrului reacţiei se face după ecuaţia

$$K_1 = \frac{P_{NO}}{P^3_{NO_2}}.$$

Variaţia constantei de echilibru în funcţie de temperatură şi de concentraţia acidului este dată în diagrama 3.

In tabela 7 este dat gradul de temperatură al bioxidului de azot în acid azotic (egal cu $\frac{2}{3}$ din gradul de absorbţie al bioxidului de azot), după reacţia (22).

Rezultă că absorbţia bioxidului de azot în soluţii apoase de acid azotic se realizează la temperaturi joase şi la concentraţii reduse ale acidului azotic.

La o concentraţie a acidului azotic mai mare de 65 %, absorbţia este pratic imposibilă.

Oxidul de azot în faza gazoasă împiedică absorbţia bioxidului de azot; prin aceasta se explică faptul că prin ab-

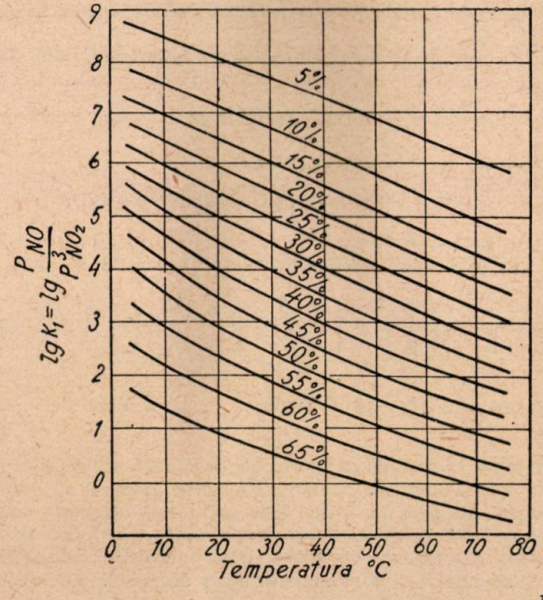


Fig. 3. Constantele parţiale de echilibru $\lg K_1 = \lg \frac{P_{NO}}{P^3_{NO_2}}$ în funcţie de temperatura şi concentraţia acidului.

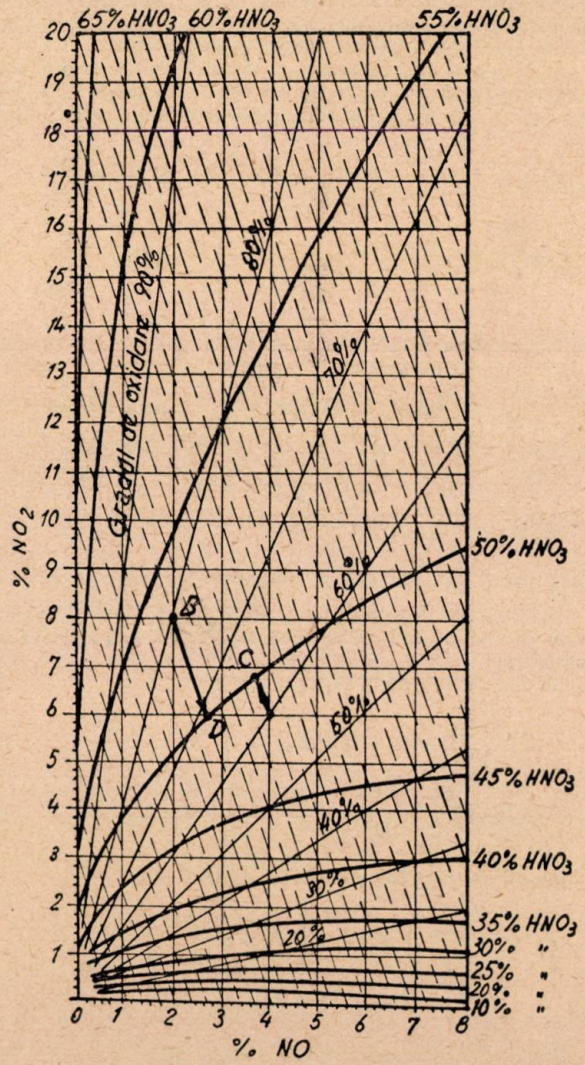


Fig. 4. Nomogramă pentru determinarea concentraţiei oxidului şi bioxidului de azot în echilibru cu acidul azotic la temperatura de t=25°C.

Pentru concentrații mai mari ale acidului azotic de 68 %, constanta parțială de echilibru K_1 nu depinde de concentrația acidului și se determină din ecuația :

$$\lg K_1 = -0{,}0414\ T + 13{,}38. \qquad (24)$$

Această ecuație poate fi explicată prin faptul că la echilibru — concentrația oxidului de azot deasupra acidului concentrat este foarte redusă, presiunea totală determinîndu-se exclusiv prin presiunea bioxidului de azot.

In fig. 4 este reprezentată nomograma care exprimă dependența oxidului și bioxidului de azot de concentrația acidului azotic la temperatura de 25°C.

Spre exemplu, gazul care conține 10 % oxid de azot oxidat în proporție de 80 % (8 % NO_2 și 2 % NO — reprezentat pe diagramă prin punctul *B*) se absoarbe în acid azotic de 50 %.

După atingerea echilibrului (punctul *D*), gazul conține 5,85 % NO_2 și 2,7 % NO, corespunzând unui grad de oxidare de 68 %.

Transformarea oxizilor de azot în acid azotic. :

$$\frac{10-5{,}85-2{,}7}{10} \cdot 100 = 14{,}5\ \%.$$

Dacă gazul este slab oxidat (punctul *A*), după stabilirea echilibrului în prezența acidului la 50 % (punctul *C*), gradul de oxidare al oxidului de azot va crește de la 60 la 65 %, datorită descompunerii unei părți din acidul azotic.

Starea de echilibru deasupra acidului azotic de o anumită concentrație la o temperatură determinată poate fi calculată pentru un gaz nitros, al cărui grad de oxidare este cunoscut.

$$3NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO \qquad K_1 = \frac{P_{NO}}{P^3_{NO_2}}$$

$$2NO_2 = N_2O_4 \qquad K = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$$

Din valorile presiunilor parțiale ale gazelor din amestecul inițial, se deduc presiunile parțiale ale gazelor în amestecul final.

	Inainte de absorbție	După absorbție
NO	a	$K_1 X^3$
NO_2	b	X
N_2O_4	c	$\frac{X^2}{K}$

X — presiunea parțială a bioxidului de azot la echilibru.

Din reacția de absorbție rezultă o cantitate de oxid de azot de trei ori mai mică decît cantitatea de bioxid de azot absorbită.

Se admite în calcul $N_2O_4 = 2\,NO_2$

$$3\,(K_1 X^3 - a) = (b + 2\,c) - \left(X + \frac{2X^2}{K} \right)$$

$$3\,K_1 X^3 + \frac{2X^2}{K} + X = 3\,a + b + 2\,c. \qquad (25)$$

Gradul de absorbție al oxizilor de azot %

$$Z = \frac{(b + 2\,c) - \left(X + \frac{2X^2}{K} \right)}{b + 2\,c} \cdot 100.$$

Gradul de transformare în acid azotic %

$$y = \frac{2}{3} Z$$

Practic, gradul de transformare al oxizilor de azot în acid azotic se determină din diferența dintre presiunile parțiale ale oxizilor de azot din gazul inițial și final.

$$Y = \frac{P_{inițial} - P_{final}}{P_{inițial}}.$$

Viteza de absorbție a oxizilor de azot și formarea acidului azotic.

Echilibrul dintre oxizii de azot și acidul azotic se stabilește destul de repede, cu o viteză mult mai mare decît viteza de oxidare a oxidului de azot în bioxid de azot.

Plecînd de la acest raport al vitezelor de oxidare și de absorbție, se indică ca metodă de calcul a turnurilor de absorb-

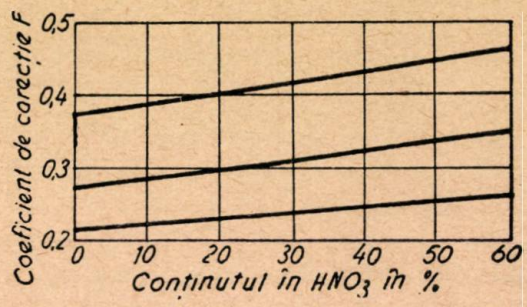


Fig. 5.

ție a oxizilor de azot dimensionarea turnurilor în funcție de volumul liber al umpluturii, calculat din timpul necesar oxidării oxidului de azot ; gradul de absorbție al oxizilor de azot în apă se deduce din ecuația de echilibru.

Acest calcul nu justifică însă suprafața umpluturii, deoarece nu leagă suprafața de umplutură de cantitatea de bioxid de azot absorbită.

Intre rezultatele acestei metode aproximative și rezultatele practice există diferențe mici.

Această metodă de calcul dă rezultate exacte în cazul coloanelor cu barbotare.

Rezultatele au fost corectate prin introducerea în calcul a unui coeficient de corecție, care caracterizează gradul de echilibru atins între gaze și lichid. Acest coeficient se determină practic.

Diagrama 5 indică valorile practice ale coeficienților de corecție la 30°C.

D. A. Cernobaco determină timpul de absorbție din timpul necesar pentru oxidarea oxidului de azot.

Considerînd că $\frac{1}{3}$ oxid de azot se degajă la absorbția bioxidului de azot după ecuația :

$$2\,NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO,$$

cantitatea totală de oxid de azot la oxidări multiple este de 1,5 ori mai mare decît cantitatea introdusă în ciclu.

$$1 + \frac{1}{3} + \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \left(\frac{1}{3}\right)^3 + \left(\frac{1}{3}\right)^4 + \left(\frac{1}{3}\right)^5 + \ldots = 1{,}5$$

In ecuația (21) se înlocuiește $\gamma = \frac{b}{a}$ cu $\gamma = \frac{b}{1{,}5\,a}$.

In această metodă de calcul, se consideră o absorbție completă a bioxidului de azot, care decurge paralel cu oxidarea oxidului de azot, fără a se ține seama de influența concentrației acidului asupra vitezei de absorbție a oxizilor de azot.

S-au determinat din date experimentale coeficienții vitezei de absorbție a oxizilor de azot din următoarea ecuație a vitezei de absorbție

$$\ln \frac{C_0}{C_1} = K q \frac{Q}{V}, \qquad (26)$$

sau

$$\ln (1-y) = - K q \frac{Q}{V},$$

în care:

C_0, C_1 — concentraţia iniţială şi finală a $NO_2 + 2 N_2O_4$ în gaz %;

K — coeficientul vitezei de absorbţie corespunzător cantităţii de bioxid de azot transformată în acid azotic în timp de 1 minut la 1 m² suprafaţă de umplutură (include şi forţa de acţionare a absorbţiei);

q — suprafaţa de umplutură m²/m³;
Q — volumul de umplutură m³;
V — viteza volumetrică a gazului m³/min;
y — gradul de absorbţie.

S-a lucrat cu o umplutură cu suprafaţa specifică de 54,5 m²/m³ şi s-au obţinut următoarele date experimentale (tabela 7).

Tabela 7

Coeficientul vitezei de absorbţie a NO_2 în soluţii apoase de HNO_3

Concentraţia %	Procentul NO_2								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$K \cdot 10^3$ la 30 °C								
5	6,46	6,80	7,28	7,56	7,89	8,14	8,32	8,50	8,65
10	6,46	6,80	7,28	7,56	7,89	8,20	8,47	8,66	8,78
16	6,22	6,71	7,07	7,44	7,77	7,99	8,14	8,26	8,38
25	5,76	6,40	6,89	7,13	7,25	7,44	7,53	7,59	7,68
37	5,03	5,21	5,58	5,97	6,43	6,71	6,95	7,07	7,13
42	4,42	4,63	4,97	5,52	5,97	6,37	6,64	6,89	7,04
52	3,35	3,41	3,78	4,36	5,27	5,88	6,28	6,64	6,89
60	1,67	1,75	2,27	3,17	4,27	5,09	5,70	6,22	6,46
	$K \cdot 10^3$ la 40°C								
5	8,02	7,83	7,89	7,99	8,26	8,47	8,64	8,82	8,81
10	7,44	7,89	7,71	7,89	8,02	8,47	8,69	8,87	8,93
16	6,95	7,19	7,35	7,56	7,86	8,08	8,26	8,38	8,47
25	5,76	5,82	6,13	6,46	6,71	6,89	7,01	7,13	7,25
37	4,79	4,54	4,54	4,79	5,03	5,27	5,39	5,52	5,64
42	4,08	3,84	3,90	4,02	4,33	4,54	4,75	4,94	5,03
52	2,87	2,64	2,58	2,73	3,08	3,41	3,72	3,99	4,18
60	0,78	0,80	0,99	1,20	1,59	2,08	2,58	3,00	3,41

Aceşti coeficienţi nu sînt propriu zis coeficienţii vitezei de absorbţie, ci coeficienţii vitezei de transformare a bioxidului de azot în acid azotic după reacţia $2NO_2 + H_2O + 0{,}5O_2 = 2 HNO_3$.

In aceşti coeficienţi, este inclusă şi oxidarea oxidului de azot, care rezultă din reacţia:

$$3NO_2 + H_2O = 2 HNO_3 + NO$$

Din această ecuaţie se deduce y, gradul de absorbţie.

Cernobaco propune următoarea formă a ecuaţiei vitezei de absorbţie:

$$\ln \frac{C_0}{C_1} = Kq = \frac{Q}{V} f^{0,5} \qquad (27)$$

$$\ln (1 - y) = - K q \frac{Q}{V} f^{0,5}$$

f — densitatea de stropire, exprimată în m³ lichid, raportat la m² secţiune.

Coeficienţii vitezei de absorbţie a oxizilor de azot în interpretarea lui Cernobaco au valorile din tabela 8.

In această metodă de calcul spre deosebire de cea precedentă, y dă numai gradul de absorbţie a bioxidului de azot.

Deoarece din reacţia de absorbţie (22) rezultă că se separă 1/3 din cantitatea de oxid de azot degajată, rezultă că această cantitate trebuie reoxidată.

O altă deficienţă a acestei metode de calcul este şi faptul că nu redă influenţa variaţiei gradului de stropire asupra coeficienţilor de absorbţie, determinaţi experimental pentru un anumit grad de stropire.

La IPROCHIM, am propus o metodă de calcul, bazată pe ecuaţia cinetică de oxidare şi pe datele de echilibru între oxizii de azot şi soluţii apoase de acid azotic, indicate de literatură.

Procesele de oxidare şi de absorbţie se produc simultan; gradul de oxidare este determinat de volumul liber prin care circulă gazele, iar gradul de absorbţie depinde de suprafaţa de contact între gaze şi lichidul absorbant.

Tabela 8

Concentraţia HNO_3 %	0	10	20	30	40	50	60	65	70
k 10°	3,05	3,02	3,00	2,91	2,65	2,26	1,63	1,13	0

In calculele efectuate, se consideră că se produce mai întîi oxidarea oxidului de azot, în boixid de azot, urmată de absorbţia bioxidului de azot în acid azotic diluat cu formare de oxid de azot, după ecuaţiile:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$3NO_2 + H_2O = 2 HNO_3 + NO$$

Se deduce gradul de oxidare prin rezolvarea prin încercări succesive a ecuaţiei (21).

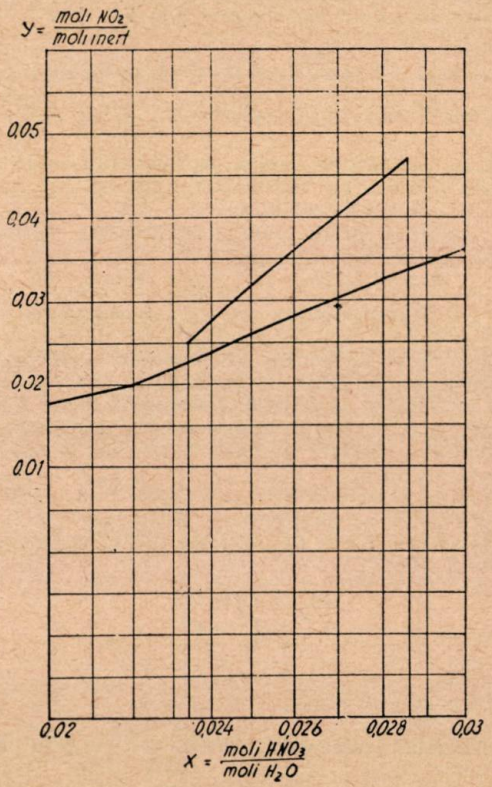


Fig. 6. Linia de echilibru şi linia de operaţie pentru partea superioară a turnului de producţie.

Se calculează apoi punctele curbei de echilibru, folosind diagrama 3.

Cunoscînd presiunile oxidului de azot şi bioxidului de azot în amestecul iniţial de gaze, se calculează expresia $\lg K_1 = \lg \frac{P_{NO}}{P^3_{NO_2}}$ funcţie de temperatura din turn, se deduce din

diagramă compoziţia la echilibru a acidului azotic. Pentru punctul următor, am procedat astfel : se admite că procentul de NO_2 în gaze scade la o anumită valoare (cu circa 1 %), cantitatea de oxid de azot care reprezintă diferenţa între procentul iniţial şi cel admis a fost absorbită, 1/3 transformându-se în oxid de azot după reacţia (2), îmbogăţind gazele în oxid de azot. Se calculează apoi expresia $\lg K_1 = \lg \frac{P_{NO}}{P^3_{NO_2}}$, coPunzătoare compoziţiei gazelor după absorbţia unui procent de bioxid de azot. Se calculează astfel din aproape în aproape punctele curbei de echilibru.

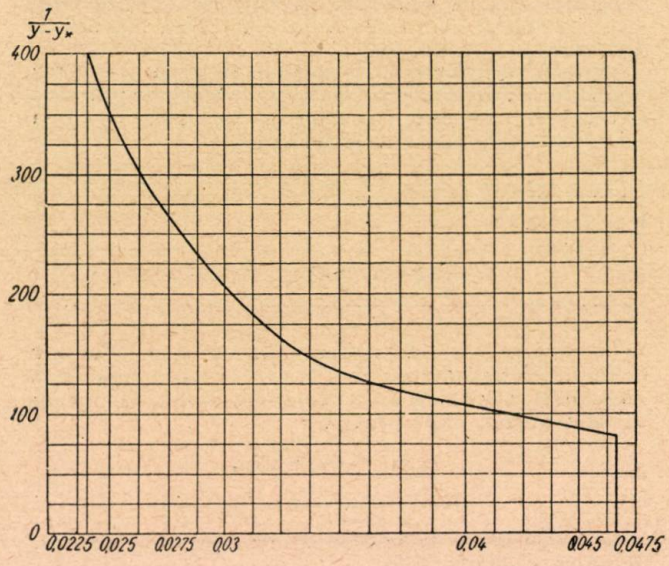


Fig. 7. Determinarea forţei motrice pentru partea superioară a turnului de absorbţie prin $Y - Y^*$.

Se reprezintă grafic rezultatele obţinute, însemnînd

$$X = \frac{\text{K moli } HNO_3}{\text{K moli } H_2O}, \quad \text{iar } Y = \frac{\text{K moli } NO_2}{\text{K moli inert}};$$

se obţine astfel curba de echilibru $NO_2 - HNO_3$ diluat.

Se trasează apoi linia de lucru, unind punctele care reprezentau compoziţia iniţială şi compoziţia finală a gazelor în raport cu concentraţia iniţială şi finală a acidului.

Concentraţia iniţială şi finală a acidului a fost aleasă pentru fiecare turn.

Compoziţia gazelor la ieşirea din fiecare turn a fost aleasă foarte apropiată de compoziţia de echilibru.

Se calculează forţa de acţionare medie, după formula :

$$\Delta m = \frac{Y_1 - Y_2}{\int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*}}.$$

Se determină valoarea integralei $\int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*}$ prin metoda grafică (fig. 7).

Se trasează curba $\frac{1}{Y - Y^*}$ funcţie de Y. (Y^* — compoziţia gazelor în echilibru cu compoziţia acidului).

Valoarea integralei este dată de suprafaţa conturată de curbă, abscisă şi ordonatele (Y_1, Y_2).

Suprafaţa de absorbţie se deduce din formula :

$$F = \frac{G}{K_g^* \Delta m}$$

în care :

G — cantitatea de NO_2 absorbită K moli/h ;

K_g^* — coeficientul total de transfer de masă K moli/m² h ;

F — suprafaţa de absorbţie m².

Calculele coeficientului de transfer de masă au fost efectuate după formulele generale.

EXEMPLU DE CALCUL

Calculul procesului de oxidare

Compoziţia gazelor la intrare în turn

	k moli	% Vol.
NO	14,77	2,38
NO_2	18,03	2,90
HNO_3 vapori	0,28	0,045
O_2	46,9	7,55
H_2O vapori	4,5	0,725
N_2	537	86,4
	621,48	100,000

Determinarea gradului de oxidare

$$Ka^2\tau = \frac{\alpha}{(\gamma-1)(1-\alpha)} + \frac{2,3}{(\gamma-1)^2} \lg \frac{\gamma(1-\alpha)}{\gamma-\alpha};$$

K — constanta vitezei de reacţie la 25°C = 0,00472 % vol.

$2a$ — conc. oxidului de azot = 2,38 % vol ;

$$a = \frac{2,38}{2} = 1,19\ \%\ \text{vol};$$

$$\gamma = \frac{b}{a} = \frac{7,55}{1,19} = 6,34;$$

τ — timpul de trecere al gazelor prin turn ;

α — gradul de oxidare = 0,64 (propus) ;

rezultă $\tau = 44,8$ s.

Se calculează volumul liber al turnului :

$$V = \frac{\tau V}{3600} = \frac{44,8 \cdot 13\,000}{3600} = 161,5\ m^3$$

Determinarea compoziţiei gazelor după oxidare

Cantitatea de NO_2, *formată prin oxidare*

$$14,77 \cdot 0,64 = 9,45\ \text{K moli}$$

Cantitatea de NO, *rămasă după oxidare*

$$14,77 - 9,45 = 5,32\ \text{K moli}$$

Cantitatea de O_2, *consumată în procesul de oxidare*

$$\frac{9,45}{2} = 4,725\ \text{K moli.}$$

Cantitatea de O_2, *rămasă după oxidare*

$$46,9 - 4,725 = 42,175\ \text{K moli.}$$

Cantitatea de NO_2, *după oxidare*

$$9,45 + 18,03 = 27,48\ \text{K moli}$$

Rezultă :

	k moli	% Vol.
NO	5,32	0,865
NO_2	27,48	4,455
O_2	42,175	6,850
H_2O	4,5	0,730
N_2	536	87,100
	616,475	100,000

Calculul procesului de absorbție

Determinarea punctelor curbei de echilibru

	NO % vol	NO_2 vol	HNO_3 greut.
Pct. 1	0,865	4,455	55,07 %
Pct. 2	1,018	4,010	54 %
Pct. 3	1,360	3,015	49,3 %
Pct. 4	1,695	2,010	44,5 %
Pct. 5	2,040	1,005	34,5 %

$Y_1 = 0{,}0467$ $X_1 = 0{,}351$
$Y_2 = 0{,}0419$ $X_2 = 0{,}336$
$Y_3 = 0{,}0311$ $X_3 = 0{,}277$
$Y_4 = 0{,}0205$ $X_4 = 0{,}229$
$Y_5 = 0{,}0101$ $X_5 = 0{,}1505$

Determinarea forței motrice de absorbție

X	Y	Y^*	$Y - Y^*$	$\frac{1}{Y - Y^*}$
0,0286	0,0467	0,033	0,0137	73
0,028	0,0435	0,032	0,0115	87
0,027	0,0390	0,030	0,009	111,1
0,026	0,035	0,0275	0,0073	133,3
0,025	0,031	0,0252	0,0058	172,5
0,024	0,0265	0,023	0,0035	286
0,0234	0,024	0,0215	0,0025	400

Prin planimetrarea suprafeței, conturată de curbă și ordonatele Y_1, Y_2, rezultă valoarea integralei:

$$S = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*} = \int_{0{,}024}^{0{,}0467} \frac{dY}{Y - Y^*} = 3{,}759$$

Forța motrice medie:

$$\Delta\, med = \frac{Y_1 - Y_2}{S} = \frac{0{,}0467 - 0{,}024}{3{,}759} = 0{,}00605.$$

Determinarea coeficientului de difuziune a bioxidului de azot în gaz la $t = 25°C$

$$D_g = \frac{0{,}00155\ T^{3/2}}{P\,(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}\ \text{m}^2/\text{h}$$

$T = 298°K$
$P = 1$ ata
$V_A = 29{,}9$ (vol. molecular al inertului)
$V_B = 30{,}4$
$M_A = 29$
$M_B = 46$

$$D_g = \frac{0{,}00155 \cdot 298^{3/2}}{1\,(29{,}9^{1/3} + 30{,}4^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{29} + \frac{1}{46}} = 4{,}84 \cdot 10^{-2}\ \text{m}^2/\text{h}$$

$D_g = 1{,}345 \cdot 10^{-5}\ \text{m}^2/\text{s}.$

Determinarea coeficientului de difuziune a bioxidului de azot de acid azotic de 50 % la $t = 25°C$

$$D_l = \frac{0{,}00278}{AB\sqrt{\mu}\left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3}\right)} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}\ \text{m}^2/\text{h}$$

$A = 1$ $V_A = 28{,}15$
$B = 4{,}7$ $V_B = 30{,}4$
$\mu = 1{,}7$ cp $M_A = 40{,}5$
$V_A = 28{,}15$ $M_B = 46$
$V_B = 30{,}4$

$$D_l = \frac{0{,}00278}{1 \cdot 4{,}7\sqrt{1{,}7}\,(28{,}15^{1/3} + 30{,}4^{1/3})} \sqrt{\frac{1}{40{,}5} + \frac{1}{46}}\ \text{m}^2/\text{h}$$

$$= 1{,}586 \cdot 10^{-5}\ \text{m}^2/\text{h}$$

$D_l = 4{,}14 \cdot 10^{-9}\ \text{m}^2/\text{s}.$

Determinarea coeficientului parțial de transfer de masă în pelicula gazoasă

$$\text{Nu} = A\ \text{Re}_g^m\ \text{Pr}_g^n \left(\frac{l}{d}\right)^p$$

$$\text{Re}_g = \frac{4\,W}{f\,g\,\mu_g}$$

$W = 0{,}275$ kg/m²s (din date practice)
$\mu_g = 0{,}01831$ cp $= 0{,}01831 \cdot 1{,}02 \cdot 10^{-4}$ kg s/m²
$f = 70{,}7$ m²/m³

$$\text{Re}_g = \frac{4 \cdot 0{,}273}{70{,}7\ \ 9{,}81 \cdot 1{,}831 \cdot 1{,}02 \cdot 10^{-6}} = 842$$

$$\text{Pr}_g = \frac{\mu_g \cdot g}{f\,Dg} = \frac{1{,}831 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}02 \cdot 9{,}81}{1{,}155 \cdot 1{,}345 \cdot 10^{-5}} = 1{,}18$$

$pt \cdot \text{Re} = 842$
$m = 0{,}752$
$n = 0{,}628$
$p = -0{,}066$
$A = 0{,}0445$

$$D_{ech} = \frac{4\,V}{f} = \frac{4 \cdot 0{,}75}{70{,}7} = 0{,}0423\ \text{m}$$

$$\text{Nu} = 0{,}0445 \cdot 842^{0.752}\ 1{,}18^{0.628} \left(\frac{17}{0{,}0423}\right)^{-0{,}066} = 5{,}28$$

$$k_g = \frac{\text{Nu} \cdot 3700 \cdot Dg \cdot P_{tot}}{D_{ech}\ RT\ P_{inert}}$$

$$k_g = \frac{5{,}28 \cdot 3600 \cdot 0{,}00001345 \cdot 1{,}1760}{0{,}0423 \cdot 0{,}082 \cdot 298 \cdot 1{,}09} = 0{,}266\ \text{K mol/m}^2\,\text{h at}$$

Determinarea coeficientului parțial de transfer de masă de pelicula de lichid k_l

Aplicăm formula lui Viazovor:

$$\text{Nu} = 1{,}39\ \text{Re}_l^{0.33}\ \text{Pr}_l^{0.5}\ G_a^{0.167} \left(\frac{1}{d}\right)^{-0{,}5}$$

$$\text{Re}_l = \frac{4\,W_l}{f g\,\mu_l}$$

$\mu_l = 1{,}7$ cp

Admitem grad de stropire în turnul de producție 5 m³/m² h (din literatură Atroscenko, Karghin) și date pratice.

$$W_l = \frac{5 \cdot 1310}{3600} = 1{,}82\ \text{kg/m}^2\ \text{s}.$$

$f = 70{,}7$ m²/m³
$\gamma = 1310$ kg/m³

$$\text{Re}_l = \frac{4 \cdot 1.82}{70{,}7 \cdot 9{,}81 \cdot 1{,}7 \cdot 1{,}02 \cdot 10^{-4}} = 1188$$

$$\text{Pr}_l = \frac{\mu_l \cdot g}{\gamma\,D_l} = \frac{1{,}7 \cdot 1{,}02 \cdot 10^{-4} \cdot 9{,}81}{1310 \cdot 4{,}41 \cdot 10^{-9}} = 294$$

$$G_a = \frac{\gamma^2 (d_{ech})^3}{\mu_{lg}^2} = \frac{(1310)^2 \cdot (0{,}0423)^3}{(1{,}7 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 9{,}81} = 42{,}7 \cdot 10^7$$

$$\text{Nu} = 1{,}29\ \text{Re}_l^{0.33}\ \text{Pr}_l^{0.5}\ G_a^{0.167} \left(\frac{l}{d}\right)^{-0{,}5}$$

$$Nu = 1{,}39\,(1188)^{0.33}\,(294)^{0.5}\,(42{,}7\cdot 10^{-7})^{0.167}\left(\frac{17}{5}\right)^{-0.5} = 342$$

$$k_l = \frac{Nu\ D_l}{d_{ech}}$$

$$k_l = \frac{342\cdot 1{,}586\cdot 10^{-5}}{0{,}0423} = 0{,}128\ m/h$$

$$D_l = 1{,}586\cdot 10^{-5}\ m^2/h$$

Determinarea coeficientului K_g total

$k_g = 0{,}266$ kmol/m² h at

$k_l = 0{,}128$ m/h

$$K_g = \frac{1}{\frac{1}{K_g} + \frac{mP}{C\,k_l}}$$

m — constanta de echilibru a fazelor = 0,209 (din diagrama curbei de echilibru)

$P = \frac{749{,}3}{760} = 0{,}986$ ata (presiunea totală minus presiunea parţială a vaporilor de apă)

$C = \frac{\gamma}{M} = \frac{1278}{38{,}3} = 33{,}3$ Kmol/m³ (concentraţia absorbantului)

$$K_g = \frac{1}{\frac{1}{0{,}266} + \frac{0{,}209\cdot 0{,}986}{33{,}3\cdot 0{,}128}} = 0{,}263\ Kmol/m^2\ h\ at$$

$K_g^* = 0{,}263\cdot 0{,}986 = 0{,}259$ kmol/m² h

Determinarea suprafeţei de transfer de masă

$$F = \frac{G}{K_g^*\,\Delta m}$$

G = cantitatea de NO_2 absorbit

$G = 589\ (0{,}0467 - 0{,}024) = 13{,}35$ Kmoli

$$F = \frac{13{,}35}{0{,}263\cdot 0{,}00605} = 8450\ m^2$$

Suprafaţa disponibilă: 11400 m²

Raportul dintre suprafaţa disponibilă şi suprafaţa teoretică:

$$\frac{11\,400}{8450} = 1{,}35$$

Compoziţia gazelor după absorbţie

Gradul de absorbţie: $\frac{13{,}35}{27{,}48} = 0{,}486$

Cantitatea de bioxid de azot absorbită

$27{,}48\cdot 0{,}486 = 13{,}38$ kmoli

Cantitatea de acid azotic formată

$13{,}38\ \frac{2}{3} = 8{,}92$ kmoli

Cantitatea de oxid de azot care se degajă

$13{,}38 : 3 = 4{,}46$ Kmoli

Volumul gazelor se micşorează cu:

$13{,}38 - 4{,}46 = 8{,}92$ Kmoli

Volumul gazelor, care ies din turn:

$616{,}475 - 4{,}5 - 8{,}92 = 603{,}055$ Kmoli

Presiunea vaporilor de H_2O şi HNO_3, deasupra acidului de 50 % la $t = 25°C$

$P_{HNO_3} = 0{,}52$ mm col. Hg

$P_{H_2O} = 10{,}7$ mm col. Hg

$P_{tot} = 11{,}2$ mm col. Hg

Cantitatea totală de vapori

$603\ \frac{11{,}2}{760 - 11{,}2} = 9{,}03$ Kmoli

Cantitatea de vapori de apă

$9{,}03 - \frac{10{,}7}{11{,}2} = 8{,}62$ Kmoli

Cantitatea de vapori de acid azotic

$90{,}3 - 8{,}62 = 0{,}41$ Kmoli

Cantitatea de apă evaporată în turn

$8{,}62 - 4{,}5 = 4{,}12$ Kmoli

Cantitatea de apă consumată la formarea acidului azotic

$\frac{8{,}92}{2} = 4{,}46$ Kmoli (din ecuaţia 1)

Cantitatea de HNO_3 evaporată

$0{,}41 - 0{,}28 = 0{,}13$ Kmoli

Cantitatea de HNO_3 rămasă în turn

$8{,}92 - 0{,}13 = 8{,}79$ Kmoli

Cantitatea de apă necesară diluării acidului azotic

$\frac{8{,}79\cdot 63}{18} = 30{,}7$ Kmoli

Cantitatea de apă care trebuie adăugată în turn

$4{,}12 + 4{,}46 + 30{,}7 = 39{,}28$ Kmoli

Cantitatea de oxid de azot

$4{,}46 + 5{,}32 = 9{,}78$ K moli

Cantitatea de bioxid de azot

$27{,}48 - 13{,}38 = 14{,}10$ K moli

Compoziţia gazelor după absorbţie

	Kmoli	%
NO	9,78	1,6
NO_2	14,10	2,3
HNO_3	0,41	0,067
O_2	42,175	6,92
H_2O	8,62	1,413
N_2	.527	87,7
	612,085	100,000

Bibliografie:

[1] *Atroscenko — Karghin*: Tehnologia acidului azotic, Moscova, 1949

[2] *Ramm*: Procese de absorbţie în industria chimică, Moscova, 1951.

O TEORIE PENTRU COEFICIENTUL DE TRANSPORT DE CĂLDURĂ INTR-UN VAS CU AGITATOR

E. RUCKENSTEIN

Scopul acestei lucrări este să analizeze, pentru cazul regimului turbulent, problema coeficientului de transport de căldură de la un fluid amestecat cu ajutorul unui agitator cu braţe la peretele vasului care-l conţine. Am discutat această problemă şi într-o lucrare precedentă [1], într-un mod diferit de cel pe care-l prezentăm acum.

Vom presupune că t, valoarea medie în timp a temperaturii fluidului*), variază apreciabil numai în vecinătatea peretelui şi că este practic constantă în regiunea centrală. Presupunem de asemenea că, în vecinătatea peretelui, u, media în timp a vectorului viteză*), se găseşte în planul orizontal şi este paralel cu peretele. Cantitatea de căldură q transmisă radial, pe unitatea de suprafaţă, în unitatea de timp, este dată de expresia:

$$q = -(\lambda + \rho\, c_p\, \varepsilon)\frac{\partial t}{\partial y}, \tag{1}$$

în care λ — conductivitatea termică a lichidului, ρ — masa specifică, c_p — căldura specifică la presiune constantă, ε — difuzivitatea termică de turbulenţă, y — distanţa la perete. Prin integrarea ecuaţiei (1), se obţine

$$-\int_0^{\delta} q\,\frac{dy}{\lambda + \rho\, c_p\, \varepsilon} = t_c - t_p, \tag{2}$$

δ fiind acea distanţă de la perete, de la care temperatura este practic egală cu temperatura t_c din regiunea centrală, iar t_p — temperatura lichidului la perete.

Dacă grosimea δ este suficient de mică, se poate înlocui în ecuaţia (2) q prin valoarea sa la perete q_0. Introducînd şi coeficientul de transport de căldură α prin ecuaţia:

$$q_0 = \alpha(t_p - t_c), \tag{3}$$

rezultă că

$$\frac{\alpha}{\lambda} = \frac{1}{\displaystyle\int_0^{\delta} \frac{dy}{1 + \mathrm{Pr}\,\frac{\varepsilon}{\nu}}}, \tag{4}$$

unde ν — viscozitatea cinematică şi $\mathrm{Pr} = \frac{\nu \rho\, c_p}{\lambda}$ — numărul lui Prandtl.

*) Medierea în raport cu timpul se referă la turbulenţă.

Dacă numărul lui Prandtl este suficient de mare, numai regiunea în care ε este suficient de mic conduce la o valoare destul de diferită de zero pentru mărimea de sub integrală.

Pentru ε/ν vom folosi expresia

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = b\left(\frac{y\sqrt{\tau_0/\rho}}{\nu}\right)^3, \tag{5}$$

în care τ_0 reprezintă valoarea tensiunii tangenţiale la perete. Expresia (5) a fost recomandată pentru regiunea din imediata vecinătate a peretelui unei conducte [2]. Prin folosirea expresiei (5) impunem o anumită restricţie intervalului de valori pe care le poate lua numărul lui Prandtl.

Numărul lui Prandtl trebuie să fie atît de mare încît δ să se găsească în intervalul în care este valabilă expresia (5).

Introducînd expreia (5) în ecuaţia (4) şi făcînd unele transformări simple, căpătăm

$$\frac{\alpha}{\lambda} = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}\,\frac{1}{\nu}\,\mathrm{Pr}^{1/3}\,\varphi\left(\frac{\delta\sqrt{\tau_0/\rho}}{\nu}\,\mathrm{Pr}^{1/3}\right), \tag{6}$$

unde

$$\varphi\left(\frac{\delta\sqrt{\tau_0/\rho}}{\nu}\,\mathrm{Pr}^{1/3}\right) \equiv \frac{1}{\displaystyle\int_0^{\delta\frac{\sqrt{\tau_0/\rho}}{\nu}\mathrm{Pr}^{1/3}} \frac{d\eta}{1 + b\,\eta^3}} \tag{7}$$

şi

$$\eta \equiv \frac{y\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}}{\nu}\,\mathrm{Pr}^{1/3}.$$

Din însăşi modul în care este definit δ rezultă că mărimea de sub integrală este practic egală cu zero pentru $\eta > \frac{\delta\sqrt{\tau_0/\rho}}{\nu}\,\mathrm{Pr}^{1/3}$, aşa că vom considera că

$$\varphi \approx \varphi(\infty) = \text{const.}$$

Ecuaţia (6) devine

$$\frac{\alpha}{\lambda} \sim \mathrm{Pr}^{1/3}\,\frac{\sqrt{\tau_0/\rho}}{\nu}. \tag{8}$$

Problema care se mai pune este aceea a exprimării tensiunii tangențiale τ_0 funcție de mărimi cunoscute.

Pe cale experimentală s-a putut verifica că energia mecanică P consumată, în unitatea de timp, de un agitator cu brațe funcționînd în regim permanent, este dată de o expresie de forma [3]:

$$P = d^5 n^3 \rho f\left(\frac{nd^2}{\nu}\right), \qquad (9)$$

d fiind diametrul cercului circumscris capetelor brațelor agitatorului, n — turația, $\frac{nd^2}{\nu}$ numărul lui Reynolds pentru agitare, f — o funcțiune de numărul lui Reynolds, specifică fiecărui tip de agitator.

Energia mecanică consumată se transformă în căldură. Să notăm cu ξ energia disipată, în unitatea de timp, pe unitate de volum. In legătură cu ξ facem deocamdată presupunerea, neconformă cu totul realității, că este independentă de coordonatele de poziție. Cu alte cuvinte, dacă V este volumul lichidului din vas,

$$P = \xi V. \qquad (10)$$

Deoarece la perete *)

$$\frac{\tau_0}{\rho} = \nu\left(\frac{du}{dy}\right)_0 \text{ și } \frac{\xi}{\rho} = \nu\left(\frac{du}{dy}\right)_0^2,$$

rezultă că

$$\frac{\tau_0}{\rho} = \sqrt{\frac{\xi\nu}{\rho}}$$

și deci că

$$\frac{\tau_0}{\rho} = \sqrt{\frac{P\nu}{V\rho}}. \qquad (11)$$

Din (9) și (11), se obține

$$\frac{\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}}{\nu} = f^{1/4}\,\mathrm{Re}^{3/4}\,d^{-1/4}\,V^{-1/4}.$$

*) Expresia $\frac{\xi}{\rho} = \nu\left(\frac{du}{dy}\right)_0^2$ este valabilă dacă curgerea este laminară și nu putem preciza cît de restrictivă este presupunerea că o astfel de expresie în care u ar fi valoarea medie în timp (medierea în raport cu timpul referindu-se la turbulență) este valabilă la perete și în cazul turbulenței.

Prin urmare*),

$$\mathrm{Nu} \equiv \frac{\alpha D}{\lambda} \sim f^{1/4}\,\mathrm{Re}^{3/4}\,\mathrm{Pr}^{1/3}\,\frac{D}{d^{1/4}\,V^{1/4}}, \qquad (12)$$

Nu fiind numărul lui Nusselt și D — diametrul vasului.

Deoarece

$$f = p\,\mathrm{Re}^{-m}$$

cu m cuprins între 0,20 și 0,40, valorile lui m și p depinzînd de tipul agitatorului, ecuația (12) devine

$$\mathrm{Nu} \sim \mathrm{Re}^{0,7}\,\mathrm{Pr}^{1/3}\,\frac{D}{d^{1/4}\,V^{1/4}}, \text{ pentru } m = 0{,}20$$

și

$$\mathrm{Nu} \sim \mathrm{Re}^{0,65}\,\mathrm{Pr}^{1/3}\,\frac{D}{d^{1/4}\,V^{1/4}}, \text{ pentru } m = 0{,}40. \qquad (13)$$

In ceea ce privește dependența numărului lui Nusselt de numărul lui Reynolds și numărul lui Prandtl, concordanța cu formula empirică

$$\mathrm{Nu} \sim \mathrm{Re}^{2/3}\,\mathrm{Pr}^{1/3}, \qquad (14)$$

recomandată de Casatchin [3], poate fi considerată bună.

Formula noastră conține și grupul

$$D d^{-1/4}\,V^{-1/4}$$

care nu apare în formulele empirice. Rămîne ca experiența să confirme dacă dependența dintre Nu și acest grup este corectă.

Bibliografie:

[1] *Ruckenstein E.*: Buletin științific, seria mat. fizică, Acad. R.P.R. tom VI, 1954, p. 449.
[2] *Reichardt H.*: Z. A. M. M., tom. 31, 1951, p. 208.
[3] *Casatchin A.G.*: Osnovnie protesî i apparatî himiceskoi tehnologhii, Goshimizdat, Moscova, 1950.

*) In formula (12) diametrul D este introdus în mod artificial. Am făcut acest lucru deoarece în formulele empirice cunoscute numărul lui Nusselt este construit cu ajutorul lui D. Este de preferat introducerea unui alt număr al lui Nusselt Nu', definit prin

$$\mathrm{Nu}' \equiv \frac{d^{1/4}\,V^{1/4}\,\alpha}{\lambda},$$

cu care se obține

$$\mathrm{Nu}' \sim f^{1/4}\,\mathrm{Re}^{3/4}\,\mathrm{Pr}^{1/3}.$$

CERCETAREA INSUȘIRILOR CHIMICE ALE SUPERFOSFATULUI CU METODA ELECTRONOMETRICĂ

Chim. M. DOBREANU

Sînt cunoscute foarte bine dificultățile pe care trebuie să le învingă un chimist pentru a caracteriza calitatea agronomică a îngrășămintelor fosfatice și în special a superfosfatului.

Pentru caracterizarea însușirilor agronomice a produsului industrial, chimistul determină în afară de cantitatea de P_2O_5 total și cantitatea de P_2O_5 solubil în apă într-o soluție de citrat de amoniu sau în acid citric. Pentru produse diferite, se recomandă procedee diferite. Aceste procedee convenționale urmăresc determinarea gradului de solubilizare a P_2O_5 din îngrășămintele fosfatice în diferite condiții, care pretind că pot fi comparate și pot oglindi condițiile de solubilizare a îngrășămîntului incorporat în sol. Este clar că reproducerea în laborator a condițiilor de solubilizare, în care se află îngrășămîntul incorporat în sol este un lucru practic irealizabil. Nu este exclus ca două produse industriale diferite să nu reacționeze în condiții naturale de solubilizare așa cum ar trebui să ne așteptăm pe baza caracterizării lor convenționale, adică pe baza solubilizării lor în citrat de amoniu. In asemenea cazuri, determinarea gradului de solubilizare în citrat de amoniu își pierde însemnătatea și ne derutează în aprecierea valorii agronomice a produsului industrial.

Cu îmbogățirea cunoștințelor teoretice și acumularea rezultatelor experimentale din domeniul aplicării îngrășămintelor, apare din ce în ce mai clar că formularea rețetelor sau schemelor rigide valabile pentru diferite cazuri concrete, care prezintă asemănări aparente, nu pot substitui un sistem de îngrășare rațional, științific, bazat pe cunoașterea exactă analitică a sistemului sol-plantă și pe cunoașterea însușirilor chimice ale îngrășămîntului.

Nu există însușiri convenționale ale îngrășămîntului, care pot asigura un spor de producție și care pot fi determinate cu ajutorul unor procedee convenționale. Industria îngrășămintelor chimice nu trebuie să se bazeze pe aceste aprecieri convenționale, care corespund unei perioade preliminare în tehnica folosirii îngrășămintelor și care vor fi părăsite în momentul cînd știința și practica agronomică vor stăpîni și vor dirija rațional condițiile specifice ale sistemului sol-plantă.

Pentru caracterizarea calității superfosfatului nu există și nu poate exista o altă cale decît determinarea exactă a compoziției moleculare a produsului industrial, a alcătuirii moleculare în care acidul fosforic se află legat de calciu, alături de sulfat de calciu. Trebuie să determinăm gradul de descompunere a fosfatului natural realizat în produsul industrial. Este cunoscut că aceste determinări nu au putut fi executate pînă în prezent cu mijloacele analitice de care dispune chimia de astăzi. Avînd în vedere prezența calciului legat în molecula silicaților însoțitori ca impurități, în majoritatea cazurilor, rezultatele analizelor chimice nu pot asigura nici stabilirea alcătuirii moleculare aproximative a superfosfatului analizat. Prezența compușilor de acid fosforic într-un amestec de $Ca(H_2PO_4)_2$ cu $CaHPO_4$ și $Ca_3(PO_4)_2$ nu poate fi identificată cu ajutorul metodelor analitice folosite pînă în prezent.

Această problemă poate fi rezolvată cu ajutorul metodei electronometrice [4].

Principiul metodei se bazează pe legile care se referă la relațiile cantitative în sistemul: cîmp-electron și pe legea echivalenței în procesul de emisie spectrală. Aceste legi stabilite de Pavlovschii, permit înregistrarea și măsurarea cantitativă a variațiilor în stările energetice ale electronului emițător prin care se caracterizează cele mai neînsemnate transformări chimice.

Prima lege se referă la legătura între numărul de atomi (de electroni) expuși acțiunii energiei de excitare și numărul de fotoni de emisie exprimată în ecuația:

$$\frac{dE}{dN} = K.(G - E).$$

In această ecuație, valoarea E reprezintă fotoni de emisie, valoarea N reprezintă atomi emițători, valoarea G reprezintă energia de excitare, iar K este o constantă.

A doua lege se referă la fenomenul de micșorare a numărului de fotoni sub influența introducerii în mediul de excitare a altor substanțe (a altor atomi sau molecule) care intră în combinație chimică cu atomul emițător. Această micșorare este echivalentă cu cantitatea de substanță introdusă în mediul de excitare. Echivalența între fotoni, între electronii emițători și între cantitatea de substanță

introdusă în mediu, permite efectuarea titrărilor electrometrice și determinarea cantitativă a componenților.

Modul de lucru este următorul : Intr-o serie de baloane se introduce o cantitate anumită din soluția unei substanțe capabilă să emită unde electromagnetice în flacăra unui bec cu gaz. In aceste baloane se adaugă o altă substanță — reactiv, care modifică condițiile energetice ale electronului emițător. Introducînd în flacăra unui bec soluțiile obținute, se măsoară intensitățile emisiilor și variațiile provocate de prezența cantităților crescînde ale reactivului. Cunoscînd cantitățile de substanță introdusă ca reactiv și pe baza legii echivalenței, calculăm conținutul de substanță analizată care a provocat schimbarea respectivă a intensității de emisie a electronului. Pentru cercetarea și caracterizarea însușirilor chimice a îngrășămintelor fosfatice, am folosit ca substanță emițătoare atomul de bariu sub formă de $BaCl_2$, iar ca reactiv, am întrebuințat compuși ai acidului fosforic.

Incepem descrierea rezultatelor noastre cu prezentarea datelor obținute la analiza electronometrică a unei soluții de acid fosforic și a unui fosfat alcalin.

In cinci baloane numerotate de la 1 — 5 s-au adăugat cîte 3 ml de soluție cu 0,66 milimoli de H_3PO_4 ; apoi în balonul nr. 1 s-au introdus 37 ml de apă distilată ; în al doilea balon s-a adăugat o cantitate de $BaCl_2$ (0,33 milimoli) dizolvată în 37 ml de apă ; în balonul nr. 3 s-a adăugat 0,67 milimoli $BaCl_2$ dizolvați în 37 ml de apă ; în balonul nr. 4 s-a adăugat 1,005 milimoli de $BaCl_2$, iar în balonul nr. 5 s-a adăugat 1,34 milimoli de $BaCl_2$ dizolvați în 37 ml de apă. Soluțiile obținute au fost introduse sub formă de aerosoli în flacăra aparatului pentru măsurarea emisiei spectrale înregistrînd variațiile intensităților corespunzătoare.

Tabela 1

	Citirile galvanometrului
Balonul nr. 1 cu adaos de 0 milimoli $BaCl_2$	11
„ nr. 2 „ „ 0,335 „ „	36
„ nr. 3 „ „ 0,67 „ „	55
„ nr. 4 „ „ 1,005 „ „	83
„ nr. 5 „ „ 1,34 „ „	191

Diagrama 1 reprezintă desfășurarea grafică a fenomenului. Din această diagramă deducem că valorii 0,998 milimoli de $BaCl_2$ îi corespunde o frîngere a liniei care se oglindește în schimbarea bruscă a condițiilor de emisie a electronului de Ba. Cantitatea de 0,998 milimoli de bariu este echivalentă cu cantitatea de 0,66 milimoli de H_3PO_4 aflați în soluție. Acest raport între Ba și PO_4 corespunde formulei chimice $Ba_3(PO_4)_2$. In acest rezultat găsim o dovadă a aplicabilității legii echivalenței în procesul de emisie spectrală.

In mod analog se petrec lucrurile și în cazul titrării unui fosfat alcalin. Tabela 2 cuprinde

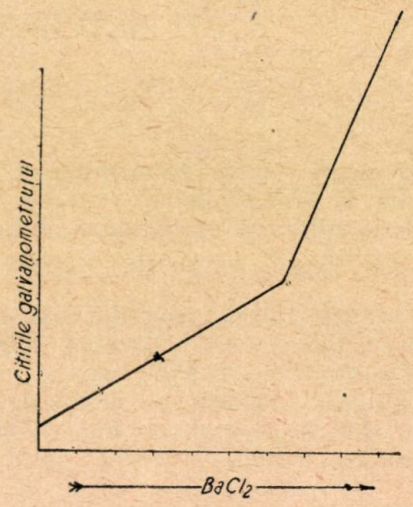


Diagrama 1. Titrarea acidului fosforic cu clorura de bariu.

rezultatele experimentale obținute la titrarea electronometrică a fosfatului de potasiu cu clorura de bariu.

Tabela 2

In 6 baloane s-au introdus cîte 3 ml de soluție cu 0,6 milimoli de KH_2PO_4

	Citirile galvanometrului
In balonul nr. 1 cu adaos de 0,134 milimoli Ba	47
„ „ nr. 2 „ „ „ 0,268 „	50
„ „ nr. 3 „ „ „ 0,536 „	53
„ „ nr. 4 „ „ „ 0,804 „	55
„ „ nr. 5 „ „ „ 0,938 „	62
„ „ nr. 6 „ „ „ 1,072 „	75

Diagrama 2 reprezintă înfățișarea grafică a mersului fenomenului de titrare electronome-

Diagrama 2. Tritarea fosfatului de potasiu cu clorura de bariu.

trică a fosfatului de potasiu cu clorură de bariu. Frîngerea liniei corespunde cantității de

0,9 milimoli de clorură de bariu, care se combină cu 0,6 milimoli de fosfat de potasiu aflați în soluție. Clorura de bariu formează cu fosfatul de potasiu o combinație cu formula $Ba_3(PO_4)_2$.

Titrarea electronometrică a fosfatului primar de calciu cu clorura de bariu (0,067 milimoli pe ml) a dat rezultatele trecute în tabela 3. Cantitatea titrată de $Ca(H_2PO_4)_2$ a fost de 0,42 milimoli.

Pentru prepararea fosfatului primar de calciu s-au amestecat 100 ml dintr-o soluție molară de $CaCl_2$ (în mediu de HCl) cu 200 ml de soluție molară de H_3PO_4.

Tabela 3

	Citirile galvanometrului
Cu adaos de 0 milimoli Ba	7
„ „ 0,268 „	30
„ „ 0,402 „	43
„ „ 0,469 „	60
„ „ 0,536 „	83
„ „ 0,603 „	108
„ „ 0,670 „	130

Diagrama 3 înfățișează mersul fenomenului de titrare a fosfatului primar de calciu, cu clorură de bariu. Frîngerea liniei s-a produs în punctul care corespunde cu 0,42 milimoli de clorură de bariu. Acest rezultat ne arată că reacția între $Ca(H_2PO_4)_2$ și $BaCl_2$ se desfășoară în așa fel, că la un milimol $Ca(H_2PO_4)_2$ corespunde un milimol de $BaCl_2$. Titrarea electronometrică a fosfatului secundar (0,34 milimoli) cu o soluție de $BaCl_2$ (0,067 milimoli pe un ml) a dat rezultatele trecute în tabela 4.

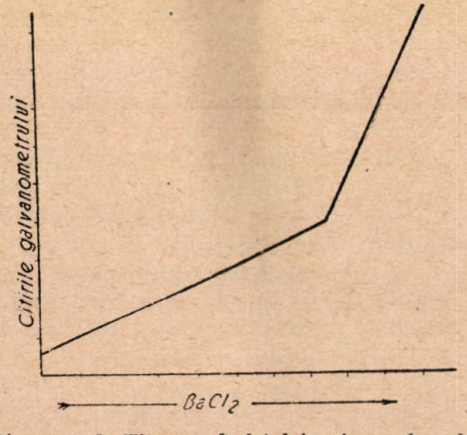


Diagrama 3. Titrarea fosfatului primar de calciu cu clorura de bariu.

Fosfatul secundar de calciu s-a obținut prin amestecarea a 200 ml de $CaCl_2$ molară (în mediu de HCl) 200 ml de H_3PO_4 molar. Prezența acidului clorhidric a asigurat menținerea în soluție a componenților.

Diagrama 4 înfățișează mersul fenomenului de titrare a $CaHPO_4$ cu $BaCl_2$. Frîngerea liniei s-a produs într-un punct care corespunde cantității de 0,17 milimoli $BaCl_2$. Acest rezultat ne indică că echivalența între $CaHPO_4$ și $BaCl_2$ corespunde combinării a 2 molecule de fosfat secundar cu 1 moleculă de clorură de bariu.

Tabela 4

	Citirile galvanometrului
Cu adaos de 0 milimoli $BaCl_2$	8
„ „ „ 0,134 „ „	19
„ „ „ 0,268 „ „	53
„ „ „ 0,402 „ „	100
„ „ „ 0,536 „ „	150

Diagrama 4. Titrarea fosfatului secundar de calciu cu clorura de bariu.

Pentru caracterizarea însușirilor chimice ale superfosfatului am procedat în felul următor:

Am cîntărit 20 g superfosfat*) și l-am dizolvat în 40 ml de HCl concentrat la fierbere. Soluția obținută a fost diluată într-un balon cotat de 1 litru. Din soluția obținută s-au pipetat cîte 10 ml în 27 baloane numerotate. In balonul nr. *1* s-au adăugat 30 ml apă, în balonul nr. *2* s-a adăugat cantitatea de $BaCl_2$ (0,067 milimoli) dizolvată în 30 ml apă, în balonul *3* s-a adăugat o cantitate dublă de $BaCl_2$, în balonul nr. *4* s-a adăugat o cantitate triplă de $BaCl_2$, în balonul nr. *5* s-a adăugat o cantitate de patru ori mai mare, ș.a.m.d. s-au adăugat cantități crescînde de $BaCl_2$ pînă la cantitatea de (0,067 × 26) milimoli introdusă în balonul nr. 27. Soluțiile obținute au fost cercetate cu ajutorul aparatului de fotometrie spectrală, măsurînd variațiile intensității de emisie a bariului și calciului sub influența prezenței moleculelor de H_3PO_4, $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$ și $Ca_3(PO_4)_2$.

*) Superfosfatul analizat cuprinde 21 % P_2O_5 total.

Rezultatele obținute la aceste măsurări sînt trecute în tabela 5.

Tabela 5

	Citirile galvanometrului	
	pentru Ba	pentru Ca
Cu adaos 0 milimoli Ba	45	215
„ „ „ 0,067 „	7	170
„ „ „ 0,134 „	34	137
„ „ „ 0,204 „	32	123
„ „ „ 0,268 „	28	117
„ „ „ 0,335 „	28	117
„ „ „ 0,402 „	29	115
„ „ „ 0,469 „	30	123
„ „ „ 0,536 „	37	140
„ „ „ 0,603 „	49	170
„ „ „ 0,670 „	64	200
„ „ „ 0,737 „	87	243
„ „ „ 0,804 „	104	283
„ „ „ 0,871 „	120	320
„ „ „ 0,938 „	140	353
„ „ „ 1,005 „	160	376
„ „ „ 1,072 „	178	410
„ „ „ 1,139 „	200	430
„ „ „ 1,206 „	220	440
„ „ „ 1,273 „	240	465
„ „ „ 1,340 „	260	477
„ „ „ 1,407 „	267	490
„ „ „ 1,474 „	285	500
„ „ „ 1,541 „	305	515
„ „ „ 1,608 „	330	550
„ „ „ 1,675 „	340	560
„ „ „ 1,742 „	357	575

Diagrama 5 reprezintă înfățișarea grafică a variației intensității emisiei electronului de bariu și calciu, în care se oglindește prezența componenților superfosfatului analizat. Avînd

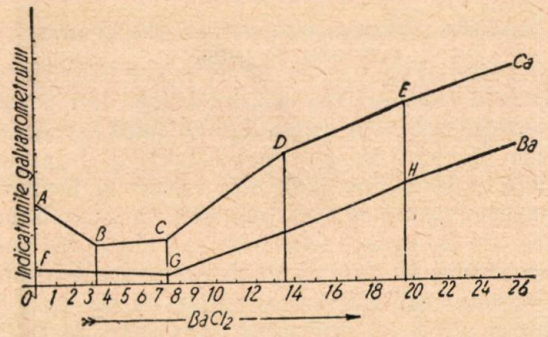


Fig. 5. Titrarea electronometrică a superfosfatului

în vedere legea echivalenței, lungimea segmentelor din diagramă constituie în același timp o măsură pentru determinarea cantitativă a acestor componente.

Ținînd seama de influența reciprocă a componenților prezenți, asupra procesului de emisie spectrală, ne putem aștepta că interpretarea cantitativă a diagramei electronometrice nu va fi un lucru ușor. Se poate afirma deocamdată că în segmentul AB se oglindește procesul de combinare a calciului eliberat din sulfatul de calciu (pe măsură în care se adaugă dozele crescînde de clorură de bariu) cu moleculele acidului fosforic. Segmentul CD corespunde procesului de combinare a calciului cu moleculele de fosfat primar, iar segmentul FG corespunde cantităților de ioni ai acidului sulfuric.

Ținînd seama că la titrarea electronometrică echivalența între Ca și PO_4—ioni este dată de raportul 2 moli Ca la 1 mol PO_4, rezultă că segmentul AB, corespunzător cu 3 ml de soluție de Ca, reprezintă (0,067 milimoli × 3) 0,2 milimoli de Ca care sînt echivalenți cu 0,1 milimoli de PO_4.

In felul acesta se poate deduce că superfosfatul analizat cuprinde 3,5% acid fosforic liber; 14,0% fosfat primar și 23,5% de ioni de acid sulfuric.

Se înțelege că această interpretare sumară a diagramei obținute nu constituie o rezolvare deplină a problemei legate de caracterizarea însușirilor chimice ale superfosfatului. In această expunere s-a căutat să se demonstreze că dacă vom deplasa centrul observațiilor noastre de la ioni și atomi, la electronii de valență și cîmpul electromagnetic în care se reflectă starea energetică a electronului angajat într-un proces de transformare chimică, vom găsi posibilități noi pentru a ataca problema caracterizării compoziției chimice a superfosfatului, care nu a putut fi rezolvată pînă în prezent.

Cu ajutorul titrării electronometrice putem determina compoziția moleculară a superfosfatului, care va determina și însușirea principală agronomică a produsului industrial. Această însușire este determinată de gradul de solubilitate ai diferiților componenți și superfosfatului și aceasta ne va garanta posibilitatea de îmbunătățire a condițiilor de alimentare a plantei cu fosfor, prin îmbogățirea solului cu forme solubile de fosfați.

Subliniăm că industria superfosfatului nu poate asigura și nu poate garanta nimic mai mult afară de posibilitatea de a ridica cantitățile de P_2O_5 solubil („asimilabil") în sol. Fenomenul de pătrundere a fosforului (din superfosfat) în plantă, efectul fiziologic al fosforului trecut în țesutul vegetal și întregul proces de creștere al plantei depinde exclusiv de condițiile biochimice create în sistemul sol-plantă de un inginer agronom, care folosește în mod rațional, științific, diferite produse industriale, caracterizate prin compoziția lor exactă moleculară.

Bibliografie

[1] *Pavlovschii Gh.*: O contribuție la studiul fenomenului de emisie spectrală, Revista de Chimie, nr. 5, 1955.
[2] *Pavlovschii Gh.*: Condiții de excitare și de emisie spectrală a atomilor de sodiu și de potasiu în flacără. Notă prezentată la Academia RPR, 1955.
[3] *Pavlovschii Gh.*: Despre echivalență în desfășurarea fenomenului de emisie spectrală, Idem, 1955.
[4] *Pavlovschii Gh.*: Cercetarea electronometrică a complexului Al — Po_4Ca, Rev. de Chimie, nr. 2, 1956.

SCHIMBĂTORI DE IONI

Ing. ISABELLA HARATI

Intre metodele fizico-chimice dezvoltate în ultimii ani, cromatografia ocupă un loc deosebit de important, datorită aspectelor diferite pe care le pot căpăta aceste fenomene, precum şi pentru posibilităţile industriale şi analitice pe care le oferă. Această tehnică fiind astăzi centrul preocupărilor a numeroşi cercetători, îşi lărgeşte mereu cîmpul de aplicare cuprinzînd şi completîndu-se cu numeroase metode chimice şi fizice şi în acest fel creşte mereu numărul problemelor ce pot fi rezolvate cu ajutorul ei*).

Fenomenele cromatografice se produc:

1. Ca un rezultat al diferenţelor în capacitatea de absorbţie a substanţelor.
2. Datorită deosebirilor dintre coeficienţii de repartiţie a substanţelor între două faze lichide nemiscibile.
3. Ca o consecinţă a deosebirilor în afinitatea chimică a ionilor faţă de adsorbanţi sau alte substanţe solide.
4. Datorită capacităţii unora din componenţii unui amestec de a forma compuşi greu solubili cu ionii pe o substanţă suport.

Metodele cromatografice se împart deci în:

1. Metode cromatografic de adsorbţie moleculară [1].
2. Metode cromatografice de distribuţie [2] şi [3].
   a) pe coloană
   b) pe hîrtie.
3. Metode cromatografice de precipitare [4].
4. Metode cromatografice cu schimbări de ioni [5].

In cele ce urmează vom expune una din formele cele mai importante de cromatografie, şi anume cromatografia prin schimbători de ioni, care treptat, în urma dezvoltării pe care a luat-o se depărtează tot mai mult de vechea noţiune a cromatografiei. De unde la început ea se încadra în concepţia generală a fenomenelor cromatografice, ea formează astăzi din ce în mai accentuat o tehnică independentă cu aspecte noi.

Incă de multă vreme au fost observate fenomene de schimb de ioni la infiltraţiunile ce se produc în sol, formînd straturi de compoziţie diferită. Aci, apele încărcate cu săruri dizolvate cedează o parte din anionii sau cationii lor în straturile argiloase sau în minereurile prin care se scurg, formînd astfel o serie de straturi suprapuse fiecare avînd compoziţie diferită.

Primele încercări de separare prin schimbători de ioni s-au făcut în anii 1935 — 1939 la purificarea apei de băut, a apei de folosire domestică şi a apei de alimentare la cazanele de abur, care se face odată cu îndepărtarea oxigenului şi eliminarea uleiului din apa de condensare. Cercetări sistematice au arătat apoi că schimbătorii de ioni pot fi folosiţi în numeroase alte procese chimice. La început, cercetătorii sperau să obţină o îmbogăţire selectivă în aur a apei de mare şi în acest fel speranţe mari legate de un mijloc nou au împins şi de astă dată entuziasmul cercetătorilor spre perfecţionări tehnice.

---

*) Noţiunea de cromatografie este interpretată de unii cercetători ca reprezentînd în mod exclusiv separări prin absorbţie moleculară. In realitate celebrul savant rus M. Ţvet a observat pentru prima dată fenomenul de separare eşalonată pe un suport adsorbant, inert din punct de vedere chimic şi a denumit acest fenomen cromatografie. Plecînd de la această observaţie s-a constatat apoi că pe anumite substanţe solide cu anumite însuşiri, se pot produce de asemenea, separări sistematice eşalonate datorită şi fenomenelor chimice sau fizico-chimice, separări care se fac pe un solid în sistem neomogen. S-au creat astfel diferite ramuri ale cromatografiei, pe care le arătăm mai sus.

Mecanismul schimbului de ioni

Domeniul în care pot avea loc fenomenele cromatografice începe cu fenomenele pur fizice şi ajunge pînă la reacţii pur chimice; între acestea din urmă se află schimbătorii de ioni.

Se poate spune astăzi că pe orice substanţă solidă capabilă de chimb de ioni, se poate forma o cromatogramă ionică de schimb, cu următoarele condiţii:

a) Substanţa aflată în soluţie să intre în combinaţie cu substanţa coloanei sub acţiunea forţelor ionice sau covalente.

b) Precipitatul format să se separe din faza lichidă, fie din cauza modificării *p*H-ului mediului, fie din cauza solubilităţii prea mici a diferiţilor componenţi ai amestecului în solvenţii de spălare sau înlocuire, sau, în sfîrşit, din cauza reacţiei chimice care are loc între unul din componenţii amestecului cu eluantul.

Totodată s-a constatat că reţinerea selectivă a ionului care duce la totala îndepărtare a ionului din soluţie este în funcţie:

a) de afinitatea substanţei din coloană pentru acest ion, şi

b) de capacitatea de reacţie dintre ionii din reţeaua moleculară a schimbătorului de ioni şi ionii din soluţie.

In timp ce soluţia se infiltrează în schimbător, ionii sînt reţinuţi de acesta în funcţie de afinitatea schimbătorului şi de reactivitatea specifică a ionului. Se formează astfel diferite zone eşalonate de-a lungul coloanei si totodată soluţia care se află echilibrată în porii schimbătorului variază şi ea de-a lungul coloanei. Aşezarea diferitelor zone este reproductibilă şi ea constituie cromatograma primară. Cromatograma primară poate să fie spălată cu un solvent pur, sau poate fi tratată, respectiv reţinută sau eliminată cu un reactiv. Unul din ionii reactivului elimină din adsorbant ionul depus, luîndu-i locul, iar celălalt ion al reactivului poate forma cu ionul eliminat un precipitat incolor sau colorat, mai greu solubil. Precipitatul format rămîne în anumite cazuri chiar în zona respectivă din coloană, din care ionul în prealabil reţinut este acum eliminat. In alte cazuri, precipitatul poate fi coloidal dispers şi poate să se deplaseze în jos, în coloană.

Pentru developarea zonelor mixte se utilizează reactivi care formează cu unul din ionii reţinuţi un precipitat greu solubil, iar cu celălalt ion reţinut un compus uşor solubil. Compusul uşor solubil este antrenat de solvent

și deplasat mai jos în coloană, formînd o nouă zonă, sau poate fi eluat total cu alt reactiv. Eluția simplă este spălarea cu o soluție de electrolit al cărui ion elimină din schimbător ionii reținuți aici, trecîndu-i în soluție sub formă de compuși ușor solubili. La dedurizarea apei prin trecerea acesteia peste permutit intervine preferința acestuia pentru ionii de calciu și magneziu, astfel că trimite în soluție ioni de sodiu.

La o eluție complexă, ionul reținut în prealabil poate trece în ion complex cu aceeași sarcină sau cu o sarcină contrarie, el putînd să rămînă fixat într-o zonă sau să fie eluat din coloană ca un reactiv. Avem astfel separarea cationilor prin oxid de aluminiu, și oxichinolină și separarea anionilor prin coloană de oxid de aluminiu spălat în prealabil cu acid azotic.

In tabela 1 sînt date diferite feluri de schimburi de ioni care se pot realiza.

Reacții prin schimbători de ioni

Tabela 1

Elementele de schimb	Exemple de aplicare
1) Schimb între un cation metalic cu altul	Dedurizarea apelor cu zeoliți și regenerare
2) Schimb între un anion cu alt anion	Desulfatarea apelor cu rășini aminice clorurate
3) Debazificare (schimb de $H^{\cdot}$)	Desalifierea parțială și decarbonizarea apelor cu rășini acide ca schimbători de $H^{\cdot}$
4) Dezacidifiere (schimb de OH')	Neutralizarea apelor acide.
5) Desalifiere (schimb de $H^{\cdot}$ și și OH')	Desalifierea apelor de puț.
6) Adsorbție prin formare de complecși	*a*) H_2—răș+$Cu^{\cdot\cdot}$+ xNH_3 →$Cu(NH_3)_4$—răș + $2NH_4$+(x—6)NH_3 *b*) Cl—răș.+$ZnCl_2$ → $ZnCl_3$—răș.
7) Adsorbție generală nespecifică	Adsorbția fenolilor din ape (cu rășini sulfurate).
8)Fenomene de schimb cu reacții selective : *a*) schimb de ioni cu precipitarea complexului format.	Ag—răș +NaCl → Na răș Î+AgCl precipitat (se reține ambii ioni iar soluția trece fără ioni.
b) oxidare	Eliminarea fierului din ape.
c) reducție	Separarea metalelor nobile pe rășini de rezorcină.
9) Schimb de ioni după mărime și stabilitate	Separări de săruri complexe de crom
10) Separări prin diferență de afinitate	Separări de aminoacizi Separări de pămînturi rare.
11) Schimburi cu coloizi	Rășina (H) +sol. de albumină (se precipită globulina iar albumina rămîne în soluție).
12) Acțiuni catalitice	Inversiunea zahărului, fabricarea acidului sulfuric, scindare de esteri.

Schimbul de energie

In procesul schimbului de ioni, energia legăturii ionilor cu substanța din coloană este mult mai mare decît energia de adsorbție moleculară. In primul caz este vorba de manifestarea forțelor chimice ale reacției, care se desfășoară cu o viteză foarte mare. Echilibrul este atins practic în cîteva minute, uneori chiar atît de repede, încît nu poate fi măsurat. In cel mai simplu caz participă aci doi componenți, adică ionul care se reține și cel care se înlocuiește și deci există o echivalență în schimbul dintre ioni. Numărul total de ioni de schimb pentru un schimbător dat este constant. Deoarece reacția de schimb a ionilor se desfășoară cu o viteză foarte mare și echilibrul se stabilește foarte repede, se poate elabora teoria cromatografiei cu schimb de ioni folosind cu aproximație ecuația izotermei schimbului de ioni (presupunînd că cinetica procesului este neglijabilă).

In prezent se admite următoarea formă a ecuației schimbului de ioni monovalenți :

$$\frac{S_1}{S_2} = K\frac{C_1}{C_2} \qquad (1)$$

în care :

S_1 și S_2 — numărul de ioni reținuți în mval la 1 g schimbător ;

C_1 și C_2 — concentrația ionilor în soluție ;

K — constantă de schimb, pentru capacitatea de schimb a unui ion față de celălalt ion.

In schimbul de ioni există echivalența $S_1 + S_2 = S_m =$ constant, în care S_m reprezintă capacitatea de schimb a schimbătorului adică numărul total de ioni care participă la schimb. Ținînd seama de aceasta, ecuația (1) devine :

$$\frac{1}{S_2} = \frac{1}{S_m} + \frac{K}{S_m}\frac{C_1}{C_2} . \qquad (2)$$

Mai tîrziu, E. N. Gapon a introdus în locul concentrației ionilor, activitatea lor, și atunci ecuația (1) a căpătat următoarea formă :

$$\frac{S_1^{n2}}{S_2^{n1}} = K\frac{a_1^{n2}}{a_2^{n1}}$$

în care :

a_1 și a_2 — activitatea ionilor în soluție ;

n_1 și n_2 — valențele lor.

In anul 1937, tot E. N. Gapon exprimă dependența unui cation adsorbit de pH-ul mediului și de concentrația cationului C_M^{-n} prin următoarea formulă :

$$S = \alpha + \beta\left(p\mathrm{H} - \frac{1}{n}\, p\mathrm{M} \right)$$

în care :

S — numărul cationilor adsorbiți în mval la 1 g schimbător ;

α și β — constante ;

n — valența cationului ;

$p^M = -10 \log C_M^{-n}$.

Ecuația de mai sus poate fi folosită pentru calculul suprafeței de schimb, a cantității schimbătorului precum și pentru determinarea acidității.

Schimbul de energie și modul de coeziune în absorbția obișnuită urmează legea lui van der Waals și se observă aici o încălzire apreciabilă a solventului, pe cînd schimbul de ioni la care

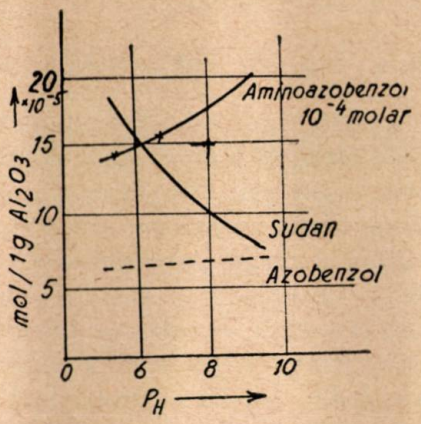


Fig. 1. Adsorbție cu schimb de ioni și adsorbție van der Waals pe oxid de aluminiu.

iau parte forțele lui Coulomb se desfășoară de obicei cu foarte puțină degajare de căldură. Căldura degajată în timpul acestor fenomene de schimb și de adsorbție se poate doza cu ajutorul unui aparat pe care-l vom descrie mai jos și care a fost imaginat de Wendt în anul 1952.

Fenomele statice și dinamice din procesele cromatografice de schimb de ioni prezintă uneori abateri de la regulile generale datorită neuniformității materialelor de schimb, sau din cauză că se produc schimburi reversibile sau, însfîrșit, în urma tratării prealabile a schimbătorului cu un reactiv specific care modifică mersul fenomenului de schimb. Astfel, tratînd oxidul de aluminiu cu dimetilglioximă, respectiv cu alfa-nitrozo-beta-naftol se poate obține o separare selectivă a unor urme de nichel, respectiv de cobalt, dintr-o soluție concentrată de sulfat de zinc. De asemenea, filtrele cu schimbători de ioni își pierd din eficacitate atunci cînd sînt spălate cu apă care conține mulți ioni Fe^{++}. Aceștia se oxidează în prezența oxigenului din aer, chiar pe adsorbant și îndată după aceea hidrolizează depunîndu-se pe filtru. De multe ori la schimbul unor ioni polivalenți numai o parte din valențe sînt fixate pe schimbător, sau se schimbă în același timp mai mulți ioni, fie din cauza schimbării pH-ului, fie din cauza unei îmbătrîniri sau a unui fenomen de histeresis care pot fi evitate prin înlăturarea cauzelor care produc aceste anomalii.

Lucrări recente confirmă ideea că reacțiile de schimb de ioni, spre deosebire de adsorbția obișnuită sînt dependente de pH și anume, schimbul de cationi crește cu mărirea pH-ului, iar schimbul de anioni crește cu micșorarea pH-ului (fig. 1).

Se vede aci cum în cazul azobenzenului, adsorbția urmează legea lui van dar Waals și nu este influențată de variația de pH.

Cele supuse mai sus sînt valabile atît pentru substanțele anorganice, cît și pentru cele organice atunci cînd ele au forme ionizate.

Structura schimbătorilor de ioni

Primele substanțe folosite pentru schimb de ioni au fost adsorbanți de natură minerală și se mai folosesc și astăzi cu succes mulți din aceștia, cum ar fi Al_2O_3, $CaCO_3$, CaO, SiO_2, ZnO, MgO, cărbune activat și argile diverse.

Strucura substanței din coloană joacă un rol determinant căci ionii de schimb pot sau să se adsoarbă numai pe suprafața granulelor (extracristalin) sau ele pătrund în interiorul granulelor (intracristalin). Aceștia din urmă sînt mai tare reținuți și se vor depune pe partea de sus a coloanei. Spre exemplu, dacă se introduce un amestec de azotat de argint și azotat de cupru pe o coloană de natrolit, ionul de Ag^+ se adsoarbe intracristalin, iar ionul Cu^{2+} se adsoarbe extracristalin și se antrenează cu eluantul, astfel că poate fi regăsit în filtrat. De asemenea, dacă în soluția unui amestec de săruri de cupru și de cobalt se introduc granule de permutit, acesta adsoarbe de preferință ionul cobalt și atunci granulele se colorează în roz, iar soluția în albastru. Dacă se adaugă un exces de natrolit, atunci se extrag ambii catoni, iar soluția rămîne incoloră. Dacă se taie o granulă se observă ca ea este albastră la exterior și roz la interior. S-a format deci în fiecare granulă o cromatogramă de difuziune, adică fiecare granulă constituie o coloană separată pentru acest cuplu de ioni Cu și Co.

S-a studiat formarea unei întregi game de schimbători care să poată fi folosiți în cele mai variate cazuri de separări și s-a urmărit stabilirea unor metode exacte de a măsura eficacitatea acestora. Așa, spre exemplu, activitatea oxidului de aluminiu se determină prin măsurarea căldurii de adsorbție cu ajutorul aparatului imaginat de Wendt. Acesta se compune dintr-o coloană mică așezată într-un recipient închis și prevăzut cu un manometru. In coloană se află substanța cercetată peste care se introduce benzen. Căldura produsă prin adsorbția benzenului este transmisă spațiului înconjurător

și face ca aerul dilatat să exercite o presiune care poate fi citită la un manometru intercalat (fig. 2).

Tot în acest scop s-a propus și o metodă de a produce cristalizări în pori și apoi de a măsura roentgenografic sau cu microscopul electronic cristalele depuse.

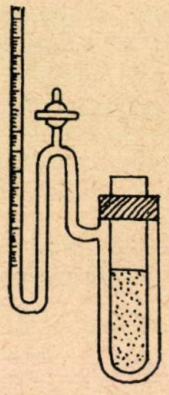


Fig. 2. Aparatul Wendt pentru determinarea căldurii degajate în timpul unui fenomen de adsorbție

Schimbătorii de natură minerală fiind uneori insuficient de activi s-a încercat prepararea unor schimbători de ioni sintetici cu eficacitate mai mare. S-au preparat astfel aluminosilicații (permutite, celite) prin topirea cuarțului cu sodă și a aluminatului de sodiu cu silicat de sodiu. Pe lîngă aluminosilicați au apărut în ultima vreme după cum vom vedea mai jos și rășini sintetice ca schimbători de ioni. Atît aluminosilicații, cît și rășinile sintetice au o structură intermicelară cu o rețea spațială mult dezvoltată, spre deosebire de argile care au o structură extramicelară cu rețea mai puțin dezvoltată. Deosebirea dintre diferitele tipuri de schimbători de ioni în ceea ce privește viteza și selectivitatea de schimb se datorește mai ales acestor deosebiri structurale. In afară de schimbătorii menționați mai sus și care se caracterizează printr-o rețea spațială, mai există și schimbători cu rețea dezvoltată mai mult în plan, cum sînt montmorilloniții, bentonitele și adsorbanți propriu zișI unidimensionali, cum sînt celulozele.

In privința porozității se poate spune că schimbătorii de ioni sintetici sînt heterocapilari, iar cei naturali minerali au o capilaritate uniformă (homeocapilari), din care cauză se pare că aceștia au uneori o selectivitate mai mare. In schimb rășinile sintetice permit o viteză de lucru mai mare și au o reversibilitate aproape completă, din care cauză sînt mai economice și deci preferabile pentru scopuri preparative.

In privința structurii, rășinile sintetice se situează în categoria schimbătorilor cu rețea intermicelară dezvoltată spațial, iar în privința porozității ele se apropie de zeoliții naturali, din care cauză ele ,au găsit în ultima vreme o largă întrebuințare și o bogată gamă de aplicație.

Folosirea rășinilor sintetice ca schimbători de ioni a fost întrezărită pentru prima dată în urma observațiilor făcute de E. Gedroit și colaboratori, care au constatat că acizii humici din sol posedă o capacitate de schimb de ioni mai mare decît partea minerală a solului. Constatîndu-se calitățile de schimb a acestor substanțe humice, s-au făcut investigații în domeniul chimiei organice și s-au descoperit astfel proprietăți remarcabile de schimb de ioni, în special la unele rășini sintetice care cuprind în compoziția lor funcțiuni SO_3H —. COOH — (cationiți) sau grupe NH_2—, NH=, NH ≡ (anioniți).

Calitățile tuturor adsorbanților sau a substanțelor de schimb de ioni sînt în general influențate de următorii factori :

1. Modul de pregătire (preparare, spălare, activare) a substanței.
2. Gradul de umiditate.
3. Procentul de impurități și felul lor.
4. Granulozitatea.
5. Felul rețelei moleculare.

In mod special în cazul rășinilor schimbătoare de ioni se urmărește stabilirea influenței pe care o are distanța dintre pozițiile grupei active în lanțul moleculei organice.

Prepararea rășinilor schimbătoare de ioni

La începutul apariției lor în anul 1935, primii schmibători de ioni pe bază de rășini sintetice se preparau prin condensarea unor tananți naturali sau fenoli cu formol, sau din amine cu formol. Aceștia aveau un caracter de cationiți (schimbători de cationi) sau anioniți (schimbători de anioni) în funcție de caracterul acid sau bazic ce-l aveau. Aceste rășini după o pretratare cu acid sau alcalii puteau schimba ionii $H^{\cdot}$ sau OH'.

Primele rășini condensate de acest fel au fost așa numitele woffatite și amberlite, după care apar rășini polivinilice și cele pe bază de polistiroli sulfonați.

După cum se poate vedea din tabela 2, rășinile schimbătoare de ioni pot fi :

a) Produse de condensare în care caz scheletul moleculei este format din feno- sau aminoplaste, iar rețeaua este formată din punți de aldehide (formol), derivați diazo sau prin eterificări.

b) Produse de polimerizare ale hidrocarburilor cu rețeaua formată dintr-un derivat vinilic, ca divinilbenzen, butadien, etc. In ambele cazuri, în afară de formarea scheletului și de formarea rețelei, trebuie să ținem seama de prepararea rășinei și de introducerea grupei active de schimb. Aceasta poate fi introdusă fie odată cu formarea rășinei (condensarea de acid fenolsulfonic) sau printr-o operație ulterioară (sulfonarea polistirolului).

De curînd (1952) au fost sintetizate rășini cu caracter amfoter, respectiv rășini care conțin, atît funcțiuni acide, cît și funcțiuni bazice,

Pentru cazuri speciale se pot incorpora în rășini și fibre celulozice sau de bumbac, silicon, pectine; sau se prepară rășini cu caracter slab acid și atunci în funcție de *p*H-ul mediului funcția acidă va fi disociată sau nedisociată, astfel că ea va lucra, fie ca schimbător de ioni, fie prin adsorbție moleculară (forțe van der Waals). Se pot astfel obține efecte de separări diferite prin varierea *p*H-ului. In ultima vreme se folosesc consecutiv cationiții și anioniții în scopul unei desalifieri complete a unei soluții de electrolit. Se reține astfel mai întîi componentul bazic și apoi componentul acid, soluția finală rămînînd purificată de aceste elemente.

In afară de rășinile enumărate mai sus se mai prepară rășini care conțin grupe hidrochinonice. Acestea pot lega reversibil oxigenul și formează clasa așa numitelor rășini schimbătoare de electroni sau redoxiți.

In tabela 2 se poate vede constituția chimică a cîtorva rășini schimbătoare de ioni mai uzuală.

metal, fenomen care se aplică astăzi la obținerea unor metale nobile.

La fabricarea zhaărului, s-a putut mări randamentul de fabricație prin obținerea unui produs alb curat din zemurile diluate, după tratarea acestora cu rășini schimbătoare de ioni. Se obține totodată un număr mare de produse secundare ca betaina, acid glutaminic și acid aconitic care înainte se pierdeau. In industria de prelucrare a fructelor, extractele reziduale care fiind prea concentrate în săruri erau considerate ca deșeuri, pot fi astăzi eliberate de aceste săruri și pot fi transformate în siropuri. Totodată se recuperează aci acizii ascorbic, citric și alții. Prin tratarea laptelui cu schimbători de ioni se obțin diferite preparate nutritive pentru copii și bolnavi. In domeniul biologic este destul de bine cunoscută folosirea rășinilor schimbătoare de ioni la prepararea vitaminelor, hormonilor, antibioticelor. Hidroliza albuminelor este mult simplificată și îmbunătățită și de asemenea, obținerea, respectiv, purificarea alcaloizilor. In medicină se pot stabili tulburări a secreției stomacale prin administrarea unui schimbător de ion saturat cu

Compoziția chimică a cîtorva rășini schimbătoare de ioni uzuale

Tabela 2

Denumirea schimbătorului de ioni	Scheletul	Componența activă de schimb	Puntea	Grupa activă de schimb	Observații
Rășini de rezorcină	Rezorcina		Formol	hidroxil fenolic	rășini de condensare
Rășini sulfonice	Fenol	Acid fenol-sulfonic	Formol	$-SO_3H$	rășini de comdensare
Rășini polistirolsulfonice	Stirol	Acid stirol-sulfonic	Divinilbenzen	$-SO_3H$	rășini polimerizate și sulfonate.
Rășini poliacrilice	Stirol	Acid metacrilic	Divinil benzen	$-COOH$	rășini polimerizate
Redoxiți	Fenol	Hidrochinonă	Formol	Chinonă hidrochinonă	rășini de condensare.

Aplicațiile schimbătorilor de ioni

Se urmărește astăzi sintetizarea unei întregi game de schimbători de ioni care să se preteze la rezolvarea cît mai multor probleme și se fac mereu progrese în acest sens. Apele reziduale care conțin metale scumpe se trec astăzi prin schimbători de ioni pentru recuperarea metalelor. Din apele reziduale de la prelucrarea zăcămintelor de uraniu se extrag produsele radioactive. Din apele de sonde se poate obține iodul și din apele reziduale de la sinteza acizilor grași se recuperează acizii grași cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Tot cu ajutorul acestora se realizează concentrarea soluțiilor diluate de săruri sau o concentrare chiar pe schimbătorul adsorbant. Uneori intervine aci o reducere la chinină după care se dozează chinina eliminată și care corespunde exact aciditătii stomacale. De asemenea, în terapeutică se tratează ulcerațiile stomacale prin astfel de substanțe care modifică *p*H-ul secreției gastrice. Se cercetează diferiți schimbători slab acizi care ar putea extrage amoniacul din ape reziduale putîndu-l apoi regera prin hidroliza caldă.

De curînd se încearcă determinarea activității ionice cu ajutorul unor membrane făcute din rășini schimbătoare de ioni ca electrod de hidrogen. Tot cu ajutorul unor astfel de membrane trase în filme pentru filtre prese sau tuburi se poate deduriza apa în mod continuu. Se pot obține concentrate bogate de acid clorhidric dacă de o parte a unei astfel de membrane ar fi staționară o soluție concentrată de

clorură de sodiu, iar de cealălaltă parte ar curge în ritm continuu o soluție a unui acid slab. Se produce astfel schimbul de Na^+ către H^+ și se obține de o parte a membranei o soluție concentrată de acid clorhidric, iar de partea cealaltă soluția curgătoare antrenează ionul de sodiu deslocuit.

Un domeniu nou în care se folosesc cu succes schimbătorii de ioni este cataliza : catalizatorii de vanadiu de la fabricarea acidului sulfuric conțin zeoliți ; la scindarea esterilor, invertirea zahărului, la prepararea acetalilor, cianhidrinei se folosesc schimbători de OH și H. In cazul esterificărilor, spre exemplu, schimbătorii de ioni pot să rețină apa de reacție, evitînd astfel folosirea solvenților volatili pentru antrenarea apei de reacție.

Cu toate numeroasele calități pe care le întîlnim la schimbătorii de ioni, totuși cercetările sînt îndreptate astăzi mai departe spre perfecționarea acestora. Se urmărește astfel o creștere și mai mare a capacității de lucru și a rapidității de lucru : se urmărește, de asemenea, mărirea stabilității chimice și fizice și realizarea unei selectivități cît mai specifice a schimbătorilor de ioni. Acest lucru a reușit în parte prin obținerea unei rețele cît mai strînse și a unei porozități uniforme, granulozitatea rămînînd totuși mare și asigurîndu-se totodată și o policapilaritate a rășinei.

Sînt în curs de cercetare preparări de rășini de condensare într-un cîmp electromagnetic orientat paralel.

Un alt mijloc pentru a mări selectivitatea schimbătorilor de ioni este pretratarea acestora cu diferiți reactivi. Astfel, prin pretratarea unei rășini polistirolice cu un complex dipicrilamin se conferă acesteia o selectivitate accentuată pentru potasiu.

In sfîrșit trebuie să menționăm și încercările interesante care se fac în ultimii ani cu înlocuirea solventului apă la tratarea cu rășini schimbătoare de ioni a substanțelor anorganice, prin alți solvenți ca acid benzoic, acetamidă, uree topită sau cu piridină, acid acetic glacial, etc. Ureea în special s-a dovedit a fi unul dintre solvenții cei mai eficace, deoarece cationii astfel dizolvați sînt adsorbiți mult mai selectiv de rășinile schimbătoare de ioni.

Bibliografie:

[1] *Seniavin M. M.* : Analiza cromatografică de adsorbție, Uspehii Himii, vol. XVIII, 1949, 183.

[2] *Strain H. Harold* : Cromatographic Systems Anal. Chemistry, vo. 23, ian 1951 pag. 125.

[3] *Cassidy Gomes Harold* : Absorption and Chromatography, 1951, IDT.

[4]*** : Conferința de cromatografie, Uspehii Himii, nr.2, 1951, pag. 256.

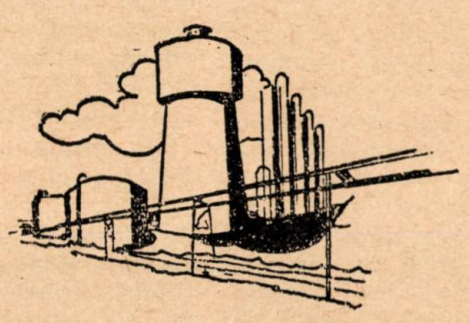
[5] *Gapon T.B.* și *Gapon E. N.* : Analiza cromatografică a ionilor Uspehii Himii, 4, vol XVII, 1947.

[6] *Griessbach B.* : Selektive Wirkungen durch Ionenaustauscher, Angew, Chemie, 66, 1954, 1,17.

[7] *Brinley W. C. Barret F. C.* : Practical Chromatorgraphy, London, 1953 ; Chromat. u. Ionenaustausch Chromatographie.

[8]*Gapon E. N.* și *Belencaia I. M.* : Determinarea capacității de adsorbție a adsorbanților cu schimb de ioni, J. Pricl. Himii, nr. 12, 1950.

[9] *Riabcicov O. I. Suziavin M. M.* și *Filipova K. V.* : Caracterizarea comparativă a unor substanțe cu schimb de ioni, Analiticeskoi Himii, vol. VII, 1952, pag. 135—145.



VALORIFICAREA SERPENTINELOR INDIGENE PE CALE ELECTROCHIMICĂ

Ing. O. CREANGĂ

Prezenta lucrare este un rezumat al procesului tehnologic executat la ICECHIM în anul 1952—1953 în fază de laborator şi apoi în pilot.

C.S.T. Direcţia Invenţiuni a caracterizat în anul 1952 metoda utilizată ca invenţie, deoarece metoda constituie o asamblare originală a unor procese şi operaţiuni unitare cunoscute într-un proces tehnologic nou.

In cele ce urmează vom descrie procesul tehnologic cu trăsăturile lui caracteristice şi care îl deosebesc de alte lucrări întreprinse în ţară sau în străinătate.

Prezentarea problemei

Prin valorificarea complexă a serpentinelor indigene pe cale electrochimică se urmăreşte extragerea elementelor utile din aceste minereuri cu reciclarea acidului sulfuric cu pierderi minime, uşor de realizat în fază industrială. Prin metoda experimentată atît în fază de laborator, cît şi în fază pilot, s-a putut valorifica practic integral conţinutul minereului „serpentină" care este uu silicat de magneziu hidratat, provenit din alterarea olivinei, obţinîndu-se concomitent cantităţi echivalente consumului de curent continuu, de oxigen şi hidrogen de puritate electrochimică.

Acest procedeu rezolvă probleme de mare importanţă pentru economia naţională şi anume problema pămîntului decolorant, a oxidului de magneziu şi în mare parte a nichelului şi a oxigenului. Hidrogenul care se produce implicit în cantităţi mari ar putea servi ca bază pentru o industrie de sinteză sau hidrogenare şi în cel mai rău caz, va fi ars, recuperîndu-se astfel o mare parte din energia consumată în procesul de electroliză.

Tema propusă de autor şi urmărită de ICECHIM a fost la început obţinerea oxidului de magneziu şi a nichelului cu valorificarea pămîntului decolorant ca un subprodus. La aceea dată, cererile de pămînt decolorant erau reduse. Cu timpul însă consumul de pămînt decolorant a crescut foarte mult şi aspectul economic al problemei s-a schimbat în sensul că pămîntul decolorant din subprodus a devenit produs principal şi în această ordine de idei este prezentat în lucrarea de faţă.

Vom analiza pe rînd, în linii generale, în ordinea importanţei lor economice, toate produsele care se obţin prin aplicarea procedeului electrochimic.

Pămînt decolorant

In compoziţia serpentinei intră un procent ridicat de SiO_2 liber structural sau legat de ceilalţi componenţi sub formă de forsterită, faialită, etc.

Prin atacul serpentinei brute, măcinată în mod obişnuit la fineţea de 900 ochiuri/cm² cu o soluţie de H_2SO_4 nu se obţine decît un randament de dizolvare de 60% asupra magneziului, căci SiO_2 este legat de MgO. Pentru a rupe structura minereului se face o calcinare prealabilă la circa 650°C, astfel atacul este mai uşor, avînd randamente la dizolvare ce depăşesc 90%.

Reziduul care rămîne după atacul serpentinei cu o soluţie de H_2SO_4 are proprietăţi decolorante şi acest lucru a fost observat în ţara noastră de tov. ing. St. Lupan încă în 1933, cînd s-a făcut printre altele şi atacul serpentinei cu HCl şi cu acid sulfuric rezidual, rezultat din procesele de rafinare din industria petroliferă, pentru a se înlocui pămînturile decolorante de import cu produse indigene.

In anul 1950, tov. ing. Toth Dionisie fiind nevoit să fabrice sulfat de magneziu şi neavînd magnezită, încearcă să utilizeze serpentina pentru acest scop şi observă că reziduul silicios are proprietăţi decolorante. Incercarea a fost făcută într-o instalaţie industrială la Baia Mare. In perioada anilor 1950-1951, tov. ing Ropceanu Filaret lucrînd în cadrul Institutului de Cercetări Ceramice face un studiu mai sistematic asupra obţinerii sulfatului de magneziu şi propune utilizarea reziduului ca pămînt decolorant. Atacul serpentinei calcinate se făcea cu un acid de 50%. Pe baza acestor studii, tov. ing. V. Siniansky publică un articol în Revista de Chimie ASIT nr. 2, 1951.

In străinătate, utilizarea serpentinei pentru obţinerea pămîntului decolorant este descrisă de R. Müller, care face şi un pilot în care utilizează ca materie primă serpentinele austriace care sînt asemănătoare din punct de vedere al compoziţiei chimice şi structurii mineralogice cu serpentinele romîneşti.

Cea mai sistematică lucrare asupra obţinerii pămîntului decolorant din serpentine prin atac cu H_2SO_4 a fost făcută în anul 1955 de către tov. ing. Weiser în cadrul Institutului ICEPROM. Tov. Weiser a avut ca temă de cercetare aplicarea prescripţiunilor cuprinse în publicaţia ing. Siniansky, adică atacul serpentinei cu o soluţie de 50% H_2SO_4, însă pămîntul decolorant obţinut după aceste indicaţii a fost necorespunzător avînd o putere decolorantă de circa 50% din proba etalon sondafin. Tov. ing. Weiser încearcă apoi şi alte concentraţii şi la rugămintea noastră tratează serpentina calcinată cu o soluţie care avea compoziţia anolitului ce se obţine prin procedeul electrochimic, şi anume o soluţie cu numai 10% H_2SO_4, tratînd materialul după principiul contracurentului în două faze de dizolvare: acidul proaspăt întîlneşte serpentina epuizată şi serpentina proaspătă este atacată cu acid epuizat. Tov. ing. Weiser confirmă că condiţiile cerute de procesul electrochimic dau calitatea cea mai bună de pămînt decolorant şi anume, dau un reziduu cu o putere decolorantă mai mare decît proba etalon sondafin obţinută din bentonită. Pentru a se pune exact în aceleaşi condiţii de lucru cu procedeul nostru, colectivul tov. ing. Weiser mai face încercări de solubilitate cu o soluţie ce conţine 10% H_2SO_4 şi circa 10% $MgSO_4$ (zestrea inerentă de $MgSO_4$ care părăseşte celula de electroliză). In aceste condiţii se pare că proprietăţile decolorante nu sînt diminuate, ci din contra poate chiar mai accentuate, un lucru este însă sigur că soluţiile ce părăsesc celula de electroliză sînt foarte apte pentru obţinerea pămîntului decolorant din serpentină.

Din încercările efectuate de către colectivul nostru în staţia pilot, în 1953 s-a obţinut pămînt decolorant care avea compoziţia:

SiO_2 .....68,8%	CaO.....1,51%
Fe_2O_3.....7,35%	MgO 1,81%
Al_2O_3..... .1,33%	Cr_2O_3.....0,73%

Acest pămînt decolorant a fost obţinut după două tratări şi după cum se vede are o compoziţie chimică asemănătoare cu cea a pămînturilor decolorante clasice. Insă nu acest lucru este important, ci forma fizică sub care se găseşte pămîntul decolorant este hotărîtoare şi din numeroasele încercări făcute s-a văzut că reziduul acesta este de calitate superioară. In cursul anului 1955 s-au făcut la Baia Mare, în cadrul M.I.C.M. încercări la scară industrială care au mers pînă la obţinerea pămîntului decolorant folosind ca soluţie de atac o soluţie de H_2SO_4 de 10% şi principiul contracurentului în două faze de dizolvare, şi această probă a dus la concluzia că serpentina dă un pămînt decolorant de bună calitate.

Oxid de magneziu

Cel mai mare consumator de oxid de magneziu este industria siderurgică; consumul de cărămizi magnezitice este în funcţie de producţia de oţel şi fontă; la fiecare tonă de oţel sau fontă se pierd, în funcţie de calitatea minereului întrebuinţat 10—15 kg cărămizi de magnezită. Consumul este cu atît mai mare, cu cît minereul de fier este mai silicios.

Calitatea corespunzătoare magnezitei siderurgice tehnice este puţin pretenţioasă, în sensul că admite o cantitate oarecare de impurităţi, şi anume: 2,5 — 3%CaO, 3% SiO_2 şi 5 — 6% Fe_2O_3.

Produsul obţinut de noi este cu mult superior fiind practic chimic pur, corespunzînd chiar condiţiilor impuse de Farmacopeea Romînă şi Farmacopeea URSS.

Dăm mai jos o tabelă cu cărămizi magnezitice de diverse provenienţe, cu compoziţia lor (tabela 1) pentru a se vedea orientativ ce condiţii chimice îndeplinesc cărămizile străine. (Tehnologia materialelor refractare de Budnicov, Moscova 1947).

Alţi consumatori de MgO sînt: Industria cauciucului, industria farmaceutică şi eventual cimentul Sorel. Oxidul de magneziu obţinut pe cale electrolitică are peste 99% MgO şi corespunde tuturor exigenţelor.

In ţara noastră, obţinerea MgO a preocupat un număr mare de cercetători şi s-au experimentat diferite metode, cele mai multe pornind de la dolomită şi unele de la serpentine. In cîteva cuvinte, vom aminti de aceste lucrări şi stadiul în care acestea au ajuns.

Tov. prof. N. Mendelsohn a făcu studiul cel mai avansat reuşind să obţină la scară industrială oxid de magneziu din dolomită calcinată la circa 1200°C prin introducerea acesteia în locul varului în procedeul sodei amoniacale. Incercarea a fost făcută la o uzină sodică din ţară şi rezultatele sînt consemnate într-un proces tehnologic omologat de ICECHIM.

Tov. acad. prof. C. N. Ionescu aplică procedeul extracţiei din apa de mare şi amenajează un mic pilot care a putut oferi un număr de parametri suficienţi pentru a se trece la scară semiindustrială, care nu s-a realizat pînă în prezent.

Tov. acad. prof. C.Macarovici [1] studiază obţinerea oxidului de magneziu din dolomită, prin tratarea cu CO_2 sub presiune. Lucrările au fost efectuate împreună cu un colectiv al Combinatului Siderurgic Hunedoara. Lucrarea nu a trecut încă în semiindustrial.

Defunctul acad. prof. Gh. Spacu împreună cu ing. F. Ropceanu şi ing. A. Kalman propun şi experimentează fabricarea MgO prin calcinarea $MgSO_4$ obţinut prin atacul serpentinei cu H_2SO_4 sau prin calcinarea $MgCl_2$ obţinută din dolomită sau serpentină.

Conf. dr. Totoescu propune prelucrarea serpentinelor în vederea obţinerii MgO prin atac cu sulfat de amoniu.

Conf. ing. Gh. Gross propune atacul serpentinei cu NH_4Cl.

După cum se vede, obţinerea MgO a preocupat un mare număr de cercetători în R.P.R. şi au fost atacate diferite metode. Procedeul preconizat de noi duce la obţinerea unui oxid magneziu de puritate farmaceutică, care poate fi utilizat cu succes, atît în scopuri siderurgice dînd cărămizi refractare superioare, cît şi ca adaos în cauciuc, etc.

Oxidul de magneziu obţinut poate servi ca bază de materii prime pentru obţinerea magneziului metalic şi recomandăm să se ia în consideraţie această utilizare căci greutăţile ce se întîmpină în mod obişnuit cînd se lucrează din magnezită naturală sînt înlăturate, avînd în vedere puritatea avansată a oxidului de magneziu electrolitic.

Nichel sau compuşii de nichel

Minereurile de nichel sînt rare şi de obicei reprezintă zăcăminte cu conţinut scăzut, împrăştiate în formaţiuni geologice sporadice, atunci cînd conţinutul justifică o exploatare. In scoarţa pămîntului, nichelul se găseşte în proporţie de 0,02% fiind al 18-lea ca ocurenţă şi tocmai partea negativă este că se găseşte foarte disiminat, însoţind deobicei magneziul, fenomen denumit„ fenomen de camuflare" datorită razelor ionice ale magneziului şi nichelului care sînt identice 0,78Ă.

Singurele minereuri indigene care conţin nichel sînt serpentinele, unde procentul de nichel este în jurul lui 0,2%, deci sînt foarte sărace în nichel. Datorită acestui conţinut scăzut de nichel, procedeele clasice de obţinere a nichelului sînt nerentabile din care cauză este nevoie de un procedeu care să permită extragerea concomitentă a tuturor constituenţilor din serpentină.

Fiind material ce se importă, procurarea lui este extrem de anevoioasă, neţinînd seama de preţul lui ridicat.

Cu obţinerea nichelului în ţara noastră s-a ocupat tov. prof. ing. A. Lupu care a încercat obţinerea lui pe cale hidrometalurgică prin tratare cu amoniac şi pe cale pirometalurgică, prin topirea în cuptor electric a serpentinelor.

Procesul hidrometalurgic se pare că nu are încă rezultate concludente. Pe cale pirometalurgică, pentru fiecare kilogram nichel conţinut în fonta de 1—3% se consumă circa 8000 kWh, deci un consum ridicat pentru un produs destul de sărac în nichel. In plus se mai adaugă consumul de electrozi şi de fondanţi căci serpentina fiind foarte refractară necesită o cantitate mare de fondanţi.

Tabela 1

Felul produselor	SiO_2	$Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	CaO	MgO	PC
1. Cărămizi Satkino U.R.S.S.	2,4 — 3	2,6	1,7 — 2	92 — 94	0,2 — 0,4
2. Cărămizi austriace	2,6—3	0,6 — 0,7 9,2 — 8,9	2,4 — 2,7	83 — 90,3	0,2 — 0,3
3. Cărămizi americane	2,9	2,4		92,2	
4. Prod. magnezitice termostabile cu leg. spineli U.R.S.S.	2,1 — 4,8	5 — 12,3 2,1 — 5,6	1 — 2,7	80,4	0,2
5. Radex U.R.S.S.	2 — 3,5	4,7 — 7,3 3,4 — 6	1,1 — 2,8	80,1 — 84,2	0,1 — 0,2
6. Mg forsteritice cu dolomită U.R.S.S.	17,0	1,2 — 4,3	10	75,7	0,2 — 0,3
7. Magnezit topit U.R.S.S.	1,0	3,0	0,8	95,0	0,3

Oxigen

In faza de electroliză la anod se degajă oxigen de peste 99% puritate. Acest oxigen poate avea multiple întrebuinţări, şi anume: în sudura autogenă, în industria oxidărilor organice, ca adaos la aerul de alimentare al cuptoarelor siderurgice, etc. La fiecare tonă de MgO se produc circa 300m³ oxigen pur. Pentru a da cifre comparative, vom pomeni că una dintre cele mai importante industrii electrochimice este industria de electroliză a apei. In electrolizorii moderni, prevăzuţi cu electrozi bipolari de tipul filtru-presă se consumă circa 5 kWh pentru 1 m³ de hidrogen (şi 1/2 m³ O_2). Prin procedeul experimentat de noi se consumă 13—15kWh pentru 1 m³ de hidrogen (1/2 m³ oxigen). Deci dacă noi am face numai electroliza apei în vederea obţinerii oxigenului şi hidrogenului, am consuma energie de circa 3 ori mai mult decît în instalaţiile străine, deci am furniza oxigen şi hidrogen de trei ori mai scump decît preţul internaţional, însă noi producem concomitent MgO, Ni şi pămînt decolorant.

Deci vedem că din totalul de energie electrică, o treime este suportat de O_2 şi H_2 şi numai 2/3 vor încărca preţul celorlalte produse. Sub acest aspect, problema capătă un aspect economic favorabil chiar şi la un preţ relativ ridicat al curentului electric. Actualmente există o criză acută de O_2 pe piaţa internă din cauza avîntului pe care l-a luat industria şi construcţiile.

Cantitatea de O_2 ce ar lua naştere pentru o producţie de 10 000 t/an MgO este de 2 800 000 m³ sau 7766 m³/zi, sau 54 tuburi a 6 m³ pe oră.

Hidrogen

Concomitent cu oxigenul în timpul procesului de electroliză ia naştere şi hidrogenul care se degajă în spaţiul catodic. Actualmente în ţara noastră, hidrogenul joacă un rol secundar în industrie, deoacere nu avem încă industrii care să consume cantităţi importante de hidrogen. De obicei, hidrogenul se obţine prin cracarea gazului metan şi se întrebuinţează la fabricarea amoniacului sintetic. La hidrogenarea grăsimilor se întrebuinţează hidrogen obţinut prin electroliza apei la fabricarea HCl sintetic, hidrogen obţinut prin electroliza NaCl. Hidrogenul care se obţine prin procedeul preconizat de noi poate servi în cel mai rău caz drept combustibil, recuperîndu-se astfel o parte din energia consumată la electroliză. Puterea calorifică a hidrogenului este $P_1 = 2\,570$ kcal/m³ ceea ce revine la 2,98 kWh. La o producţie de 10 000 t/an MgO s-ar produce circa 5 600 000 m³ sau circa 15 500 m³/zi.

Fonta cu nichel

Dacă se face o separaţie magnetică pe cale uscată sau pe cale umedă a serpentinei măcinate la o fineţe de circa 900 ochiuri/cm² se obţin două fracţiuni, una magnetică şi alta nemagnetică, astfel încît se pot obţine două calităţi în care se realizează într-una o îmbogăţire de MgO şi sărăcire în fier, reprezentînd circa 80% în greutate din proba iniţială şi o a doua fracţiune magnetică, reprezentînd circa 15% din proba iniţială care este un material bogat în fier şi sărac în MgO. Cantitatea de fier din fracţiunea magnetică poate ajunge pînă la 40—50% Fe_2O_3.

Procentajul de fier din partea magnetică este în funcţie de felul cum s-a făcut separaţia magnetică, de mai multe ori. In timpul separaţiei magnetice, în fracţiunea magnetică trece circa 20% din cantitatea totală de nichel existent în serpentină. S-ar părea că în fracţiunea magnetică, nichelul va trece într-o proporţie mai mare căci nichelul este magnetic; totuşi în acest fel, se obţine o ameliorare a raportului Ni/Fe din fracţiunea magnetică într-o măsură neînsemnată, deoarece fierul trece într-o proporţie mai mare decît proporţia de nichel.

Studii amănunţite asupra separării magnetice au fost făcute la laboratorul tov. prof. Huber Panu. In încercările noastre nu am insistat asupra acestui punct, considerîndu-l ca rezolvat de colectivul Academiei R.P.R. condus de tov. acad. prof. Negrescu precum şi de încercările executate de ICEMIN în colaborare cu Laboratorul de prepararea minereurilor din Institutnl Politehnic. Din încercările făcute de noi, precum şi din lucrările efectuate de institutele susamintite, rezultă că din separarea magnetică a serpentinei rezultă o fracţiune magnetică cu conţinut de nichel care prelucrată în cuptor înalt, dau o fontă cu 1—2% nichel care poate fi întrebuinţată ca atare în anumite scopuri.

Serpentina găsindu-se în cantităţi practic inepuizabile, conţinînd un procent mare de fier (circa 10% Fe_2O_3) şi avînd posibilitatea ca prin separarea magnetică să se ajungă la o fracţiune ce constituie un minereu de fier bogat şi cu un conţinut de nichel, lipsit de fosfor şi sulf, poate fi considerată ca un important minereu de fier indigen.

Colectivul tov. acad. Negrescu, prof. Bolgiu a atras atenţiunea asupra acestui fapt încă din 1948 şi a făcut în ţara noastră primele încercări de a obţine nichel din serpentină.

Cobalt

Cu toate că a fost descoperit cu secole în urmă, cobaltul abia acum a început să aibă o întrebuinţare mai largă. Odată cu folosirea lui în industria termonucleară, preţul i-a crescut de trei ori şi toate ţările au început să caute cobalt făcînd explorări pentru a se descoperi noi zăcăminte şi pentru a se exploata mai intensiv cele existente. In mod obişnuit cobaltul însoţeşte nichelul şi se găseşte în proporţie de 3—4% faţă de acesta. Colectivul nostru este primul din ţara noastră care a determinat existenţa cobaltului în serpentine şi a obţinut săruri de cobalt în încercările pilot din 1953.

Această lucrare a fost executată de tov. ing. A. Călugaru care avea ca temă obţinerea nichelului.

Descrierea procesului tehnologic

Vom face în mod sumar descrierea procesului tehnologic, raportînd cifrele la obţinerea unei cantităţi de circa 100 kg MgO, adică pentru o instalaţie de dimenisiuni pilot.

Serpentina care va fi luată în consideraţie are următoarea compoziţie:

SiO_2	36,78 %
Fe_2O_3	11,27 %
Al_2O_3	1,34 %
P.C.	12,71 %
CaO	1 %
MgO	36,22 %
Ni_2O_3	0,575 % (0,2 % Ni)
Total	99,895 %

Serpentina se prezintă sub forma unei roci de culoare verzuie cenuşie cu intercalări de SiO_2 fiind cîte odată friabilă cînd este la un grad mai avansat de alterare, sau se prezintă ca o rocă compactă cu duritatea în jurul lui 4, atunci cînd nu este alterată.

Culoarea verde şi irizaţiile pe care le prezintă au făcut să poarte numele de serpentină de la latinescul serpentis = şarpe. Este de preferat să se utilizeze serpentina alterată care se macină mai uşor.

Serpentina se găseşte în ţara noastră în cantităţi foarte mari, de sute de milioane de tone. Toate au cam aceeaşi compoziţie chimică şi acelaşi grad de alterare, putînd fi exploatate la zi.

Fazele succesive ale procesului

1. Concasarea
2. Măcinarea fină și cernerea.
3. Calcinarea.
4. Solubilizarea I-a.
5. Solubilizarea II-a.
6. Decantarea.
7. Filtrare — numai pulpa îngroșată.
8. Spălarea precipitatului 7 pe filtru-presă.
9. Neutralizarea acidității cu $Mg(OH)_2$ sau serpentină calcinată.
10. Filtrare cu separarea turtei de oxizi pentru prelucrarea nichelului.
11. Electroliza.
12. Filtrarea catolitului cu suspensia de $Mg(OH)_2$.
13. Calcinarea $Mg(OH)_2$.

După cum s-a spus, se urmărește obținerea a 100 kg MgO/zi și pentru aceasta este necesar să se pornească de la cca. 300 kg serpentină brută.

1. *Concasarea*

Material intrat	*Material ieșit*
300 kg	300 kg —
	3 „ pierderi (circa)
rest	297 kg.

Se execută într-un concasor de tip obișnuit cu fălci.

2. *Măcinarea fină și cernere*

Intrat	*Ieșit*
297 kg	297 kg —
	5 „ pierderi
rest . .	292 kg.

Se execută într-o moară cu bile, raportul între bile și material circa 1 :1. Incărcătura în bile în tone se află cu ajutorul formulei :

$$I = K d^2 l$$

în care :

I — încărcătura de bile în tone ;
d — diametrul morii ;
l — lungimea morii, în m ;
K — un coeficient care variază între —1 și 1,3 și în funcție de duritatea materialului.

S-a observat că în timpul măcinării rezultă unele particule mai dure, formate din spineli, care prezintă proprietăți magnetice mai accentuate, deci care înglobează o cantitate mai mare de fier. Nu s-a urmărit însă din lipsă de timp o sortare și o îndepărtare a fierului prin cernere. Materialul s-a trecut prin sita de 900 ochiuri/cm².

3. *Calcinarea*

Calcinarea se execută pentru a rupe structura cristalină a serpentinei și a lăsa SiO_2 liber structural de MgO. Prin această operație, randamentul de solubilitate în MgO crește la peste 90%. Temperatura de lucru 600 ... 750°C. Timp de reținere în cuptor pînă la 4 ore. Se poate întrebuința orice cuptor în care se poate regla temperatura. Calcinarea se poate realiza și înainte de măcinare, pentru a mări friabilitatea produsului. Dacă se realizează după măcinare, se poate ca materialul cald să fie trecut direct în reactor, mărind astfel viteza de dizolvare, și făcînd economie de combustibil la încălzirea pulpei la solubilizare. Această propunere aparține colectivului de proiectare ICEPROM format din tov. ing. Toth Dionisie, ing. Phanhauser Alfred și ing. Blau Otto care au întocmit un studiu tehnico-economic asupra valorificării serpentinelor.

Bilanț de materiale

Material intrat		*Material ieșit*
292 kg		
		3 kg pierderi diverse
Compoziție după calcinare		38 kg P C ($H_2O + CO_2$)
SiO_2 — 41,8%		41 kg
MgO — 41,25%		292 kg
Fe_2O_3 — 12,08%		41
		Rest 251 kg ieșit din cuptor
Al_2O_3	1,52%	
Ni_2O_3	0,65%	
CaO	1,13%	

4 și 5. *Solubilizarea I și II* în vas plumbuit.

Solubilizarea se execută cu soluție provenită din spațiul anodic al celulei de electroliză care conține circa 100 g/l H_2SO_4 și circa 120 g/l $MgSO_4$ (s-au făcut încercări și cu adaos de Na_2SO_4 pentru a mări conductibilitatea și se pare că rezultatele obținute în acest fel sînt mai bune). Solubilizarea se execută după principiul contracurentului, adică serpentina proaspătă întîlnește acidul epuizat și acidul proaspăt întîlnește seprentina epuizată. Temperatura de lucru în ambele faze 80 ... 100°C, timp de reacție în fiecare fază circa 4 ore.

Reacțiile care au loc	Rand. solubilizare	Kg H_2SO_4 consum.	Kg sulfați rezultați
$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$	90%	231	285
$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$	40%	24,2	32,7
$NiO + H_2SO_4 = NiSO_4 + H_2O$	90%	0,995	1,56
$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$	60%	6,8	8,05
$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$	90%	4,55	6,3
	Total circa	268 kg	333,62 kg

Randamentele au fost stabilite experimental.

Intrat în reactor		*Ieşit din reactor*	
H_2SO_4 100 %	268 kg	în soluţie	327,32 kg sulfaţi solubili
serpentină	251 kg		6,3 kg $CaSO_4$ insol.
total .	.519 kg		2,5 kg rest de la P C
			187,138 reziduu insol. pământ activ
		Total circa	520 kg

Compoziţia reziduului insolubil

Compoziţia reziduului insolubil		
Tot. SiO_2	= 145	kg
10 % MgO	= 10,5	,,
60 % Fe_2O_3	= 19,6	,,
10 % NiO	= 0,168	,,
40 % Al_2O_3	= 1,57	,,
Tot. CaO	= 6,3	,,
Total . . .	187,138	kg

Deoarece în mod obişnuit se lucrează cu serpentină săracă în MgO şi mai bogată în SiO_2, vom lua pentru uşurinţă 200 kg pentru a avea un raport de 1 :2 MgO/pământ.

Volumul reactorului. Din practică s-a văzut că raportul solid/lichid este de 1 : 10, deci la circa 300 kg serpentină vom avea nevoie de 3 m^3 volum util, sau un reactor de 3,5 m^3, (cu 0,5 m^3 volum de siguranţă).

6. *Decantarea*

După indicaţiile primite de la uzina de pământ decolorant din bentonită de la Baia Mare şi după părerea proiectantului este mai bine să se renunţe la această fază şi să se treacă direct la filtrare.

7. *Filtrarea*

Se execută în filtru-presă cu ramă de lemn, în genul celor de la Baia Mare, secţia pământ decolorant. Filtrarea se execută la cald, pe pînză de filtru obişnuită, din lînă.

8. *Spălarea*

Se face pe filtru la cald cu de 100 ori mai multă apă decît greutatea precipitatului (cifră practică din fabricarea pământului decolorant din bentonită).

Analiza pământului decolorant rezultat (analiza Tîrnăveni, instalaţie pilot) :

SiO_2	68,8 %	Fe_2O_3	7,35 %
Al_2O_3	1,33 %	MgO	1,81 %
CaO	1,51 %	Cr_2O_3	0,73 %
Ni	urme		

Pământul corespunde ca putere decolorantă, fiind chiar superior sondafinului (încercări asupra pământului decolorant făcute de tov. ing. Weiser, ICEPROM, 1955).

9. *Neutralizarea*

Se execută cu $Mg(OH)_2$ sau chiar cu serpentină calcinată. Are ca scop ridicarea pH-ului soluţiei pentru a se precipita metalele grele. Se întrebuinţează, de asemenea, un vas plumbuit.

Timp de reacţie : 1 oră
Temperatura : 80 ... 100°C
Agitare mecanică — ancoră — elice etc.
Reacţiile care au loc :

	kg $Mg(OH)_2$	kg hidroxid format
$Fe_2(SO_4)_3+3Mg(OH)_2=2Fe(OH)_3+3MgSO_4$	14,15 kg	17,4 kg
$NiSO_4+Mg(OH)_2=MgSO_4+Ni(OH)_2$	0,59 ,,	0,93 ,,
$Al_2(SO_4)_3+3Mg(OH)_2=3MgSO_4+2Al(OH)_3$	4,1 ,,	3,68 ,,
Total .	.18,84 kg	22,01 kg

10. *Filtrarea*

Pentru separarea turtei de oxid pentru prelucrarea nichelului — direct ca fontă cu nichel sau prelucrarea chimică specială în acest scop.

Aparat filtru-presă rame de lemn, la fel ca la 7.

Intrat	*Ieşit*
20,01 kg precipitat	20,01 kg turtă oxizi de compoziţia :
150 kg apă spălare	SiO_2 — 12 % analiză efectuată
	Ni 0,6 % la Tîrnăveni în
	Fe_2O_3 9,81 % pilot.
	Al_2O_3 1,05 %
	MgO_2 29,5 %
	rest apă.

11. *Electroliza*

Electroliza se execută în celule asemănătoare cu cele de la electroliza apei, fiind prevăzte însă cu diafragme rezistente la acţiunea H_2SO_4.

Intrat	*Ieşit*
325 kg $MgSO_4$	264 kg H_2SO_4
	157 kg $Mg(OH)_2$
de asemenea se mai formează :	60,5 m^3 H_2 şi
	30,25 m^3 O_2.

1. Se depun 1,792 g SO_4^{--} 0,756 g MgO

Pentru electroliza randament 90 % densitate curent de la 300 A/m^2.

12. *Filtrarea catolitului pe Nutsche*

Intrat	*Ieşit*
157 kg $Mg(OH)_2$	157 kg
300 kg apă de spălare	2,32 kg, umiditate 5 %
	159,32 kg

13. *Calcinarea*

Se execută în orice gen de cuptor la 400 ... 500°C.

Intrat	*Ieşit*
159,32 kg $Mg(OH)_2$	110 kg MgO
	restul PC (H_2O)

Diferența de 10 kg se introduce în proces, se pierde prin uzinaj, etc, astfel încît, rotund considerăm că din 300 kg serpentină se produc 200 kg pămînt decolorant și 100 kg MgO.

Consumuri specifice :	*Rezultă* :
300 kg serpentină	200 kg pămînt decolorant
750 kWh curent continuu	100 kg MgO
25 kWh curent alternativ	60 m^3 H_2 pur
10 kg H_2SO_4	30 m^3 O_2
	0,5 kg nichel.

Măsuri de protecție a muncii

Deoarece se lucrează cu soluții diluate de H_2SO_4 10% nu se impun condiții speciale. Chiar dacă cineva se stropește cu această soluție, nu există un pericol prea mare. Desigur că în acest caz se va spăla locul cu apă multă și se va badijona apoi cu o soluție diluată de bicarbonat de sodiu. Muncitorii vor avea șorțuri și cizme de cauciuc, de asemenea și ochelari. In hală se vor instala exhaustoare puternice pentru a elimina ceața de H_2SO_4 care se va degaja odată cu aburul din reactoare sau se vor face reactoare cu capac.

Procesul tehnologic descris în această lucrare a fost realizat într-o instalație pilot. Produsele obținute în această instalație au fost următoarele :

1. Pămînt decolorant.
2. Oxid de magneziu.
3. Nichel metalic.
4. Săruri de nichel pur : sulfat, clorură, carbonat, azotat, sulfat dublu de nichel și amoniu și oxid de nichel.
5. Carbonat de cobalt.
6. Oxigen } care nu s-au colectat, ci s-au
7. Hidrogen } eliminat în atmosferă.
8. Hidroxid de fier — care nu s-a valorificat.

In ceea ce privește fazele de solubilizare, filtrare, precipitare, pe baza datelor de care dispunem se poate trece la o instalație industrială. Faza de electroliză trebuie studiată un timp și în semiindustrial.

In ceea ce privește electroliza, considerăm necesar să se realizeze un semiindustrial, după proiectul care se execută în momentul de față de către tov. ing. Neuman. Apreciem că în 6 luni de la executarea celulei prototip putem furniza toate datele pentru o unitate industrială de 10 000 tone/an sau mai mult.

Celula pilot a avut ca defecțiuni utilizarea unor diafragme necorespunzătoare din pînză de asbest alcalinizate timp de 10 ani la niște celule de electroliză a apei cu leșie de KOH, care după ce au fost scoase din uz au fost folosite de noi. Celula semiindustrială va fi prevăzută cu diafragme de cauciuc microporos a căror tehnologie a fost pusă la punct la ICECHIM de către tov. ing. Dan Cornilescu, tot în cadrul problemei valorificării serpentinelor pe cale electrochimică.

Ca vedere de ansamblu, procesul decurge foarte ușor ; filtrările, contrar aparențelor, sînt ușoare datorită faptului că se utilizează concentrații mici de acid, raportul favorabil solid/lichid (1 :10) precum și faptul că, cantitatea de $MgSO_4$ face ca filtrarea să fie ușurată. $Mg(OH)_2$ filtrează extrem de ușor chiar pe nuce ; aceasta se datorește structurii cristaline a $Mg(OH)_2$ electrolitic.

Prezenta lucrare nu cuprinde și un studiu tehnico-economic deoarece tov. chim. S. A. Banciu a întocmit un studiu comparativ cu celelalte procedee.

Bibliografie

[1] *Macarovici C.* și *Lauby L.* :Obținerea oxidului de magneziu din dolomita din regiunea Hunedoara, Revista de Chimie ASIT, nr. 8, 1951.

[2] *Siniansky V.* și *Gherghel L.* : O nouă sursă de pămînt decolorant din deșeurile de la prepararea sulfatului de magneziu din serpentine, Revista de Chimie ASIT, nr. 8, 1951.

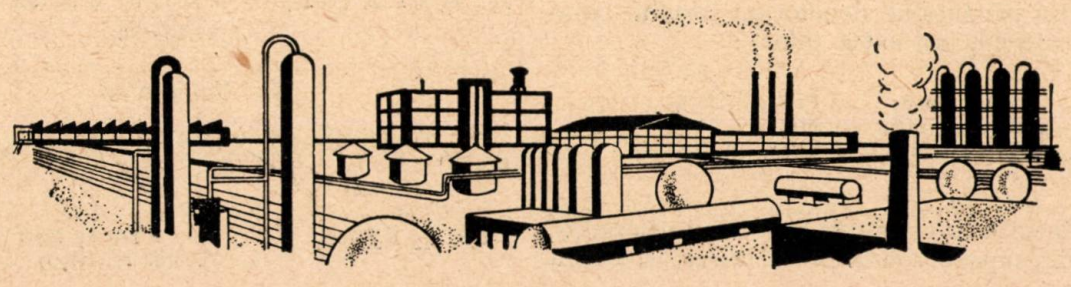
[3] *Gross Gh.* și *Dinescu A.* : Contribuții la studiul obținerii oxidului de magneziu din dolomită, Revista de Chimie ASIT, nr. 2, 1950.

[4] *Apostolide A.* : Cercetări tehnice pentru prepararea oxidului de magneziu văzute prin prisma aspectului economic, Revista de Chimie ASIT, nr. 8. 1955.

[5] *Banciu S. A.* : Valorificarea serpentinelor romînești, Revista de Chimie ASIT, nr. 9, 1955.

[6] *Mendelsohn N.* : Proces tehnologic pentru obținerea magnezitei din dolomită, ICECHIM, 1955.

[7] *Creangă O.* : Proces tehnologic — Valorificarea serpentinelor pe cale electrochimică, ICECHIM, 1953.



POSIBILITĂȚI DE FABRICARE A ACIDULUI CIANHIDRIC IN R.P.R.

Ing. V. DUMA

Acidul cianhidric este un acid foarte slab, foarte toxic și relativ instabil în special cînd nu este pur, motive pentru care a fost mai puțin întrebuințat în trecut. Unele săruri ale acidului cianhidric, în special cianurile de sodiu și de calciu, sînt întrebuințate la extragerea aurului și argintului, în galvanoplastie, ca depresori în flotația metalelor neferoase, în agricultură la combaterea dăunătorilor. Aceste întrebuințări limitate din punct de vedere industrial, au făcut ca vechile metode de preparare ale acidului cianhidric să satisfacă în întregime cerințele de consum.

Prin dezvoltarea industriei chimice și în deosebi a industriei chimice organice din ultimele decenii, s-au găsit întrebuințări noi pentru acidul cianhidric, în sinteza unor mase plastice și fibre sintetice, cu mari întrebuințări industriale. Astfel se obține sticla organică (plexiglas) pornind de la acetoncianhidrină, fibra sintetică (orlon, wohlcrilon, PAN) pornind de la acid cianhidric și acetilenă; cauciucul sintetic Perbunan (Buna N) pornind de la butadienă și nitril acrilic. Consumul mare de acid cianhidric necesitat numai de aceste trei produse, n-a mai putut fi satisfăcut de vechile metode de preparare și din acest motiv s-au preconizat metode noi. Numărul lor este mare și se bazează pe materii prime foarte diferite, după specificul țărilor în care s-au introdus. Dintre acestea vom analiza două, care au fost introduse pe scară industrială și care în țara noastră au asigurate materiile prime necesare. Aceste metode sînt :

a) fabricarea acidului cianhidric din gaz metan, amoniac și aer.

b) fabricarea acidului cianhidric din formamidă.

Ca materii prime în fabricație, prima metodă întrebuințează gazul metan și amoniacul. Se știe însă că amoniacul în țara noastră se sintetizează plecînd tot de la gazul metan.

Formamida se obține plecîndu-se de la oxid de carbon, alcool metilic și amoniac. La rîndul lor, oxidul de carbon și alcoolul metilic se pot obține și ele din gazul metan. Din acest enunț general se vede că materia primă de bază pentru țara noastră în fabricarea acidului cianhidric prin aceste două metode o poate forma gazul metan. Pentru a vedea avantajele și dezavantajele introducerii în țara noastră a uneia din aceste două metode, vom descrie scurt pe fiecare din ele, vom calcula consumurile specifice de materii prime și energie electrică, după care vom trage concluziile.

1. Fabricarea acidului cianhidric din gaz metan, amoniac și aer

Această metodă a fost încercată la Ludwigshafen — R.F.G.

Sinteza acidului cianhidric după această metodă, are loc conform reacției :

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2HCN + 6H_2O + 114{,}9 \text{ kcal} \quad (1)$$

Amestecul de gaze bine purificat trece într-un reactor peste sita de platină încălzită la 1000°C. In aceste condiții are loc reacția (1), iar gazele reacționate se răcesc cît mai repede posibil, pentru a împiedeca descompunerea a-

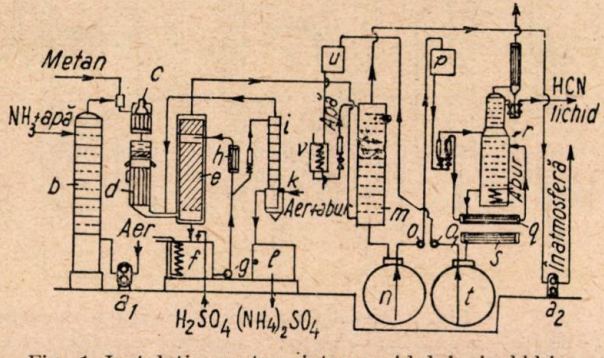


Fig. 1 Instalația pentru sinteza acidului cianhidric; a_1 și a_2 — suflante de gaze pentru aer; b — coloana pentru suflarea amoniacului; c — vas de amestecare; d — reactor; e — turn de spălare cu H_2SO_4; f — rezervor pentru soluția de sulfat de amoniu; g — pompă centrifugă; h — răcitor; i — coloană pentru suflarea HCN; k — intrarea aerului și a vaporilor de apă; l — rezervor pentru soluția de sulfat de amoniu; m — absorber de acid cianhidric; n — rezervor pentru soluția de acid cianhidric; o_1 și o_2 — pompe; r — vas intermediar de alimentare cu soluție de HCN; q — schimbător de căldură; r — coloană de distilare; q și s — răcitor; t — rezervor pentru apă de recirculare; u — vas intermediar de alimentare cu apă de recirculare și v — evaporator de amoniac.

cidului cianhidric. După răcire ele sînt trecute printr-o coloană de absorbție în care se reține amoniacul nereacționat, cu ajutorul unei soluții diluate de acid sulfuric. Gazele eliberate de amoniac trec într-o a doua coloană de absorbție, care reține acidul cianhidric fie cu o soluție de hidrat de sodiu sub formă de cianură, fie cu apă sub forma unei soluții brute de acid cianhidric. In fig. 1 este redată schema unei instalații care funcționează cu elementele amintite mai sus.

Din fig. 1 se vede că alimentarea cu amoniac nu se face direct din cisternă, ci amoniacul este destins și solvit în apă. De aici el este scos de curentul de aer de reacție și introdus odată cu el în reactor. Prin acest procedeu se face o purificare atît a amoniacului, cît și a aerului. In afară de aceasta se poate menține un raport constant între amoniac și aer, o temperatură constantă a gazelor și un grad de umiditate

constant. Această constanță are un rol determinant atît asupra randamentului reacției, cît și asupra duratei de funcționare a catalizatorului. Nerespectarea raportului dintre reactanți duce la reacții secundare care scad randamentul.

Reacțiile secundare care consumă materie primă sînt :

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 - 48{,}87 \text{ kal.}$$
$$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2 + 17{,}9 \text{ kcal}$$
$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O + 300 \text{ kcal}$$

Amestecul cel mai bun pentru obținerea unui randament urcat este următorul : metan 12—13%, amoniac 11—12%, și aer 72—75%. Din metanul introdus circa 70% este convertit, iar

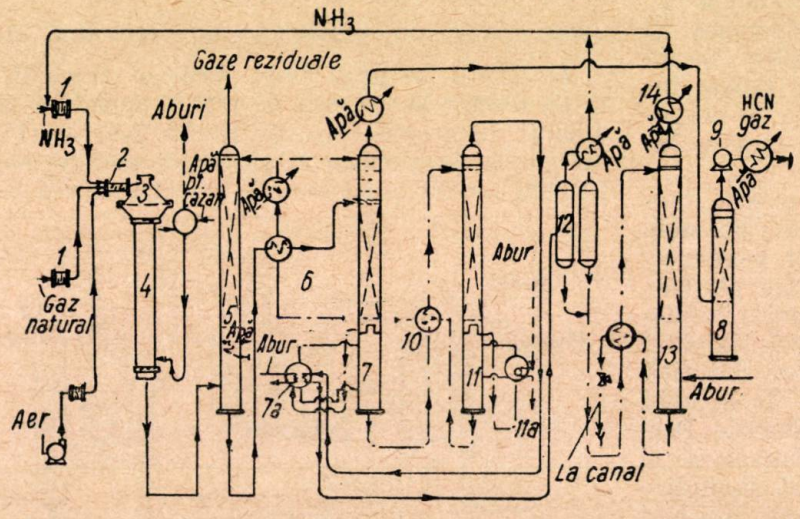


Fig. 2. Instalația pentru obținerea și separarea HCN :

1 — filtru ; *2* — amestecător ; *3* — reactor ; *4* — schimbător de căldură ; *5* — absorber de HCN ; *6* — schimbător de căldură ; *7* — coloană de vacuum ; *7a* — preîncălzitor ; *8* — coloană de spălare ; *9* — pompă de vid *10* — schimbător de căldură ; *11* — prima coloană de separare a NH_3 *12* — răcitor ; *13* — a doua coloană de separare a NH_3 ; *14* — răcitor.

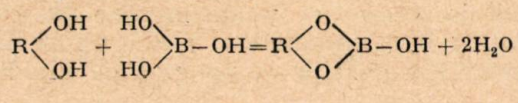
din amoniac circa 60%. Restul rămîne nereacționat sau se pierde în reacții secundare.

Metoda fiind simplă a fost experimentată în toate țările care dispun de gaze naturale cu un conținut mare de metan. După încercările în stații pilot, s-a trecut la construirea de instalații industriale care funcționează în S.U.A., Germania, Italia și U.R.S.S.

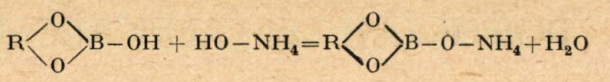
Pentru recuperarea unei însemnate părți din amoniacul nereacționat, după un procedeu dintr-o țară puternic industrializată, s-a introdus o modificare în solvent și aparatură, în partea de absorbție a acidului cianhidric. Schema de funcționare a instalației este redată în fig. 2.

Partea specifică a instalației este coloana de absorbție (5), care fixează la partea inferioară amoniacul, iar la partea superioară reține acidul cianhidric. Ca lichid de absorbție se întrebuințează o soluție apoasă de pentaeritrită și acid boric cu un conținut de : 8,3% pentaeritrită și 2,5% acid boric.

Intre pentaeritriră și acidul boric se formează un complex de forma :



Acest complex reține amoniacul după reacția :



Soluția din coloana care conține acest complex alături de acidul cianhidric, se distilă sub un vid de 254 mm Hg și o temperatură de 88°C în coloana (7). In aceste condiții acidul cianhidric se desoarbe și rămîne în soluție numai complexul care a reținut amoniacul. Acesta încălzit pînă aproape de punctul de fierbere a apei, pune în libertate tot amoniacul, care se reintroduce în circuit.

Consumurile specifice de materii prime pe tona de acid cianhidric, calculate după ecuația (1) sînt :

$$CH_4 = \frac{16}{27} \times 1000 = 593 \text{ kg}$$

sau $593 : 0{,}557 = 1064 \text{ m}^3$

$$NH_3 = \frac{17}{27} \times 1000 = 630 \text{ kg.}$$

Avînd în vedere că din metanul și amoniacul introdus în reacție, circa 30% nu se transformă în acid cianhidric, ci se consumă în reacții secundare sau rămîn netransformate, consumurile reale pentru o tonă de acid cianhidric sînt :

$$CH_4 = 1064 \times 1{,}3 = 1380 \text{ m}^3$$
și $$NH_3 = 630 \times 1{,}3 = 820 \text{ kg.}$$

Singura parte dificilă a procedeului este catalizatorul de platină. In prezența unui exces de metan, sita de platină se carburează și pierde din activitate, devenind în același timp și foarte friabilă. Aceeași sensibilitate o arată și față de creșterea temperaturii peste 1000°C.

Din aceste motive, dacă nu se menține un raport constant în amestecul gazelor de sinteză sau se depășește temperatura de 1000°C, catalizatorul se distruge. Respectînd însă aceste condiții se poate lucra cu el pînă la 4000 ore.

In literatură se indică și întrebuințarea drept catalizator a platinei pe suport. In acest caz timpul de funcționare indicat este mai mare decît cel arătat mai sus ; nu avem indicații asupra întrebuințării acestui procedeu în instalații industriale.

2. Fabricarea acidului cianhidric din formamidă

Această metodă este ceva mai veche. Ea a fost introdusă la Oppau-Ludwigshafen și constituie astăzi metoda industrială cea mai întrebuințată în Germania, pentru sinteza acidului cianhidric. Sinteza acidului cianhidric după această metodă are loc în trei faze, reprezentate prin următoarele reacții de bază :

a) $CH_3 - OH + CO \rightarrow HCOOCH_3$ (2)
b) $HCOOCH_3 + NH_3 \rightarrow HCONH_2 + CH_3OH$ (3)
c) $HCONH_2 \rightarrow HCN + H_2O$ (4)

Vom arăta pe scurt cum se obțin produsele finale în fiecare din fazele arătate.

a) *Obținerea formiatului de metil.* O soluție de alcool metilic care conține 1% sodiu drept catalizator, se introduce într-un reactor capabil a rezista la presiuni înalte. Acesta se încălzește la 60°C și apoi se introduce oxid de carbon sub presiune de 100 at. Reacția de sinteză a

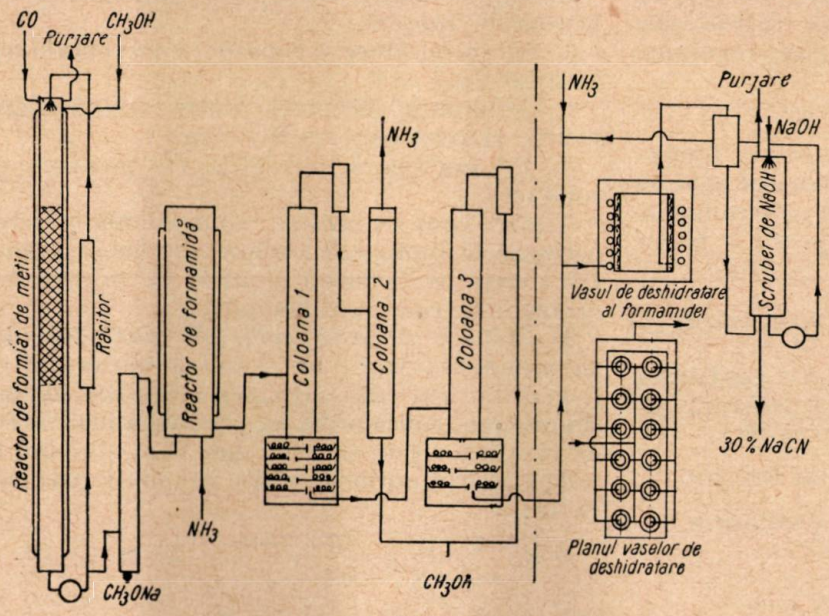


Fig. 3. Procedeul HCN din formamidă.

formiatului de metil fiind exotermă, pentru ca temperatura să nu depășească 110°C peste care se descompune, soluția se recirculă trecîndu-se și printr-un răcitor exterior. In timp de o oră, soluția se recirculă de circa 5 ori, după care reacția se consideră terminată, deoarece se ajunge la un echilibru în care 85—90% din lichid este formiat de metil, iar restul alcool metilic. Lichidul se introduce apoi într-o coloană de distilare, în care se face separarea formiatului de alcool metilic. Esterul se trece la faza următoare de sinteză, iar alcoolul metilic se reintroduce în circuitul primei faze.

Oxidul de carbon întrebuințat este extras din gazul de apă prin absorbție și desorbție și are o puritate înaintată.

b) *Obținerea formamidei.* Formiatul de metil rezultat ca mai sus se trece într-un reactor unde se tratează cu amoniac sub o presiune de 15 at la o temperatură variînd între 30...60°C. Intr-un exces de amoniac, reacția de sinteză a formamidei este cantitativă după aproximativ 10 minute. Ca rezultat se obține un amestec format din 47% formamidă, 50% alcool metilic și 3% amoniac.

Amestecul rezultat se distilă într-un sistem de 3 coloane. In prima, care lucrează la presiunea atmosferică, se separă amoniacul și cea mai mare parte din alcoolul metilic. In coloana a doua, care lucrează sub un vid de 60—100mm Hg, se distilă lichidul rămas în prima coloană. In ea se separă urmele de alcool metilic, obținîndu-se o formamidă de 99,7%. Temperatura în coloană nu trebuie să depășească 150°, pentru a nu se descompune formamida rezultată.

In coloana a treia se distilă lichidul rezultat de la prima coloană. Se face o separare cantitativă a amoniacului de alcoolul metilic, care se reintroduce din nou în circuit. Pierderile în alcool metilic sînt de 30 kg la tona de formamidă.

c) *Deshidratarea formamidei.* Acidul cianhidric se obține prin deshidratarea formamidei, la temperatura de 360°C și presiune atmosferică în prezența fosfatului de aluminiu drept catalizator. Operația are loc în vase de oțel formate din 2 cilindri concentrici, a căror pereți pot fi încălziți și menținuți la aceeași temperatură. Deshidratarea are loc în baterii formate din cîte 12 vase plasate într-o baie lichidă, care menține temperatura constantă. Acidul cianhidric care se degajă este prins într-o soluție de hidrat de sodiu și se obține ca produs final o soluție de cianură de sodiu de 30%. Schema de fabricație după acest procedeu este dată în fig. 3.

La Leuna se obține în prezent acidul cianhidric după acest procedeu, în două faze, (a) și (b) care au loc într-un singur reactor. Presiunea intrebuințată este in acest caz de 150 atmosfere.

Consumurile specifice de oxid de carbon și amoniac pe tona de acid cianhidric, calculate după ecuațiile (2) și (3) sînt următoarele :

$$CO = \frac{28}{45} \times 1000 = 622 \text{ kg.}$$

Randamentul în formamidă raportat la oxidul de carbon este numai de 90%. Deci oxidul de carbon necesar unei tone de formamidă va fi : $622 \times 1{,}1 = 684$ kg.

Pentru țara noastră oxidul de carbon se va obține din gaz metan, prin fenomenul de oxidare parțială în prezența unui catalizator de nichel la o temperatură de 1200°C. Reacția de formare este următoarea :

$$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2 + 17 \text{ kcal.} \qquad (5)$$

Oxidul de carbon rezultat se absoarbe într-o soluție cuproamoniacală la o presiune de circa 10 at. In aceste condiții nu se absoarbe10—15% din totalul de oxid de carbon. Valoarea acestei pierderi este însă mai mică decît consumul de energie electrică necesar pentru a comprima oxidul de carbon la 200—250 at, cînd are loc absorbția totală și din acest motiv se procedează

astfel. Ținînd cont de aceasta, cantitatea totală de oxid de carbon necesară a fi produsă este de : 684 × 1,15 = 787 kg.

Gazul metan necesar pentru a produce această cantitate de oxid de carbon va fi :

$$CH_4 = \frac{16}{28} \times 787 \sim 450 \text{ kg sau } 450 : 0{,}557 = 810 \text{ m}^3.$$

Pentru a avea loc reacția (5) este necesar ca pentru fiecare m³ de metan să introducem 2,9 m³ de aer. Volumul total de gaze reactante va fi deci :

$$V = 810 + 810 \times 2{,}9 = 3150 \text{ m}^3.$$

Acest volum de gaze trebuie adus la temperatura de 1200°C. Dacă luăm pentru aer căldura specifică medie de 0,300 kcal/m³ și pentru metan 0,728 kcal/m³, atunci căldura specifică medie a amestecului va fi :

$$C_m = \frac{26}{100} \times 0{,}728 + \frac{74}{100} \times 0{,}300 = 0{,}410 \text{ kcal/m}^3$$

Căldura necesară pentru a aduce cantitatea de 3150 m³ de gaze de la temperatura de 15°C la temperatura de 1200°C, va fi :

$$Q_t = 0{,}410 \times 3150 \times (1200 - 15) = 1\ 530\ 000 \text{ kcal.}$$

Căldura obținută din oxidarea parțială a metanului conform ecuației (5) este :

$$Q_1 = \frac{450\,000}{32} \times 17 = 239\,000 \text{ kcal.}$$

Diferența de căldură :

$$Q = Q_t - Q_1 = 1\ 290\ 000 \text{ kcal.}$$

va trebui dată prin arderea unei cantități de gaz metan. Această căldură o va prelua aerul de ardere care se preîncălzește într-un schimbător de căldură. Considerînd că schimbătorul de căldură lucrează cu un randament de 30%, cantitatea de gaz metan ce se va arde pentru preîncălzire va fi :

$$CH_4 = \frac{1\,290\,000}{8\,562 \times 0{,}3} = 500 \text{ m}^3.$$

La aceste cantități de gaz metan, trebuie să mai adăugăm gazul metan consumat de cele patru coloane de distilare și în special de bateriile de deshidratare a formamidei. Avînd în vedere randamentele scăzute în cazul energiei termice, putem aprecia acest consum la minimum 200 m³ pe tona de acid cianhidric.

Cantitatea totală de metan consumată pentru producerea unei tone de acid cianhidric, prin această metodă va fi :

$$CH_4 = 810 + 500 + 200 = 1500 \text{ m}^3.$$

Consumul de amoniac calculat după ecuațiile (3) și (4) este :

$$NH_3 = \frac{17}{45} \times 1667 = 630 \text{ kg.}$$

Randamentul de obținere a formamidei raportat la amoniac este de 97%, iar a acidului cianhidric din formamidă este de 95%. Ținînd seama de acestea, cantitatea totală de amoniac întrebuințată va fi :

$$NH_3 = \frac{17}{45} (1667 \times 1{,}08) = 680 \text{ kg.}$$

Consumul de energie electrică

Calculul energiei electrice îl vom face în următoarele ipoteze :

1. Se va produce 1 tonă de acid cianhidric în timp de 1 oră.
2. Diferența de nivel dintre compresoare, pompe și reactoare va fi : 5 m.
3. Se neglijează pierderile de presiune pe conducte.

Ținînd cont de acestea, vom calcula puterea necesară la motoarele compresoarelor și a pompelor care vehiculează fluidele în principalele operații, la cele două metode.

I. *Metoda obținerii acidului cianhidric din gaz metan, amoniac și aer.* Puterea motorului de la ventilatorul care introduce amestecul de aer și amoniac, considerînd că presiunea dezvoltată de ventilator este de 2000 mm C.A. și avînd în vedere consumurile specifice calculate mai sus, va fi :

a) $$N_1 \frac{Q \times p}{102 \times \eta} = \frac{0{,}7 \times 2\,000}{102 \times 0{,}77} = 17{,}8 \cong 21{,}4 \text{ kW.}$$

Puterea motorului pompei care recirculă soluția de acid sulfuric (550 kg acid sulfuric și 2100 kg apă) va fi :

b) $$N_2 = \frac{G \times H}{102 \times \eta} \text{ kW în care } H = \frac{p_2 - p_1}{\gamma} + H_i$$

c) $$N_2 = \frac{0{,}85 \times 1{,}225 \times 5}{102 \times 0{,}7} = 0{,}09 \cong 0{,}2 \text{ kW.}$$

Puterea motorului pompei care recirculă soluția brută de acid cianhidric (2%) va fi :

$$N_3 = \frac{13{,}9 \times 1 \times 5}{102 \times 0{,}7} = 0{,}98 \cong 2 \text{ kW.}$$

Puterea totală va fi deci :

$$N = N_1 + N_2 + N_3 = 23{,}6 \text{ kW.}$$

II. *Metoda obținerii acidului cianhidric din formamidă.* Puterea motorului compresorului care introduce oxidul de carbon la presiunea de 100 at și temperatura de 100°C, va fi :

$$N_1 = \frac{1{,}69 \times GRT^{\ln \frac{p_2}{p_1}}}{3600 \times 102 \times 0{,}7} = \frac{1{,}69 \times 787 \times 1{,}987 \times 370 \times 4{,}6}{3600 \times 102 \times 0{,}7} =$$

$$= 17{,}5 \cong 21 \text{ kW}$$

Puterea motorului pompei care recirculă alcoolul metilic sub o presiune de 100 at, va fi :

$$N_2 = \frac{1{,}08 \times 1\,275}{102 \times 0{,}7} = 18{,}8 \cong 22{,}5 \text{ kW.}$$

Puterea motorului compresorului care introduce amoniacul sub o presiune de 15 at la temperatura de 50°C va fi :

$$N_3 = \frac{1{,}69 \times 680 \times 1{,}987 \times 323 \times 2{,}7}{3\,600 \times 102 \times 0{,}7} = 7{,}85 \cong 9{,}5 \text{ kW.}$$

Puterea motorului pompei care recirculă soluția de formiat de metil va fi :

$$N_4 = \frac{2{,}15 \times 19{,}4}{102 \times 0{,}7} = 0{,}6 \cong 1{,}2 \text{ kW.}$$

Şi obținerea oxidului de carbon consumă energie electrică. Avînd în vedere că avem aproximativ aceleaşi cantități de gaze şi lichide de vehiculat, ca şi în cazul primei metode de obținere a acidului cianhidric, cu deosebire că oxidul de carbon va fi comprimat pentru absorbție la 10 at, apreciem prin comparație cu prima metodă consumul de curent elelctric, la 25 kW.

Puterea motoarelor pompelor care recirculă lichidele la cele patru coloane de distilare, o apreciem la 2 = (4 × 0,5) kW.

Puterea totală va fi deci :

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + 25 + 2 = 80{,}2 \text{ kW.}$$

Centralizînd rezultatul calculelor de materii prime şi energie electrică, obținem următoarea tabelă de consumuri specifice pe tona de acid cianhidric în cele două metode (tabela 1).

Tabela 1

Nr. crt.	Denumirea materiei prime, energie	U/M	Metoda de fabricație		$\frac{4}{3} \times 100$
			Metan, amoniac, aer.	Formamidă	
1	Gaz metan..	m³	1380	1510	109
2	Amoniac	kg	820	680	83
3	Curent electric	kW	23,6	80,2	340

Din descrierea celor două metode (faze tehnologice şi aparatură) şi din calculul consumurilor specifice de materii prime şi energie electrică, putem trage următoarele concluzii :

1. Metoda de obținere din metan, amoniac şi aer necesită o singură fază tehnologică, în timp ce metoda de obținere din formamidă necesită 4 faze, incluzînd şi obținerea oxidului de carbon.

2. Aparatura în prima metodă este simplă şi se poate construi în întregime în țară. A doua metodă, pe lîngă că necesită un număr mult mai mare de aparate, o bună parte din ele vor trebui importate.

3. Cheltuielile de investiții sînt mult mai mici în prima metodă, față de a doua metodă.

4. Personalul de deservire în prime metodă este mult mai redus decît în a doua metodă.

5. Consumurile specifice de gaz metan şi energie electrică sînt mult mai mari în metoda a doua, decît în prima metodă.

6. In prima metodă, două din cele trei materii prime necesare (metan şi aer) se află sub formă naturală, în timp ce în a doua metodă, toate materiile prime trebuie preparate.

7. Singura parte dificilă a primei metode este catalizatorul de platină. Prin purificarea reactanților şi prin menținerea unui raport constant

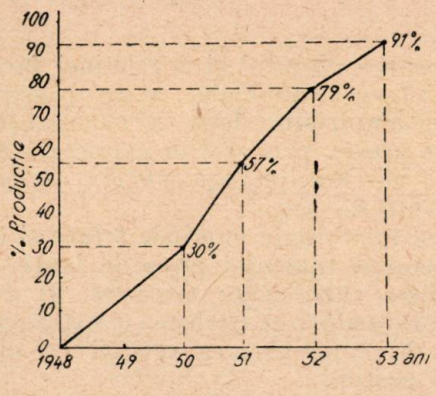


Fig. 4

între ei, eventual prin introducerea catalizatorului de platină pe suport, se poate ameliora simțitor şi această parte slabă a procedeului.

Din consideretele arătate mai sus, socotim că pentru industria de mase plastice şi fibre sintetice ce se va dezvolta în țara noastră, care vor consuma acid cianhidric pur, prima metodă se pretează foarte bine la specificul țării noastre, în care gazul metan este o bogăție naturală foarte prețioasă.

Această metodă fiind cea mai economică şi necesitînd cheltuieli mici de investiții, s-a dezvoltat într-un ritm extraordinar de rapid, în toate țările care dispun de gaze naturale. Exemplificăm aceasta prin diagrama următoare, care arată creşterea producției de acid cianhidric după această metodă, între anii 1948-1953 într-o țară puternic industrializată (fig. 4).

Bibliografie

[1] *Fastovschi V. I.*: Metanul, 1947.
[2] *Chretiene A.* şi *Thomas A.*: Sinteza catalitică a acidului cianhidric plecînd de la metan şi amoniac, Bul. Soc. Franc. Chim, 1948.
[3] *Maffezzoni U.*: Fabricarea acidului cianhidric plecînd de la metan, amoniac şi aer, Chimie et Industrie, nr.5 1953.
[4] *Pineaghi N.*: Fabricarea industrială a acidului cianhidric după metoda Andrussov. Chimie şi Tehnologie chimică, nr. 10, 1954.
[5] *** :BIOS TRIP, nr. 1124 şi BIOS Target, nr. 22, e, f,.
[6] *** :Metanul materie primă în fabricarea acidului cianhidric, Metano, nr. 11, 1954.
[7] *Mazgoj W. Sarnorosky M,. Zyadlo J.* :Prepararea acidului cianhidric din metan, amoniac şi aer, Przemysl Chemiczny XI, 1955, nr. 8, 462—464.
[8] *Maffezzoni U.*: Acid cianhidric şi nitril acrilic din metan, Combustibili VIII, 1954, nr. 11, 795—803.
[9] *Andrussow L.* :Sinteza acidului cianhidric în procesele catalitice rapide în gaze curente, Chem. Ing. Techn., nr. 8—9, 1955, 469—472.

APLICAREA SUBSTANȚELOR HIDROTROP-ACTIVE LA FABRICAREA CLEIULUI ȘI A GELATINEI

Ing. G. ALEXANDRESCU și *ing. A. SÜSZER*

Fabricarea cleiului și a gelatinei face parte încă dintr-o tehnologie, ce se bazează mai mult pe empirism, decît pe cunoștințe teoretice. De aceea, procesul de fabricație a rămas aproape neschimbat, așa cum era cunoscut de cîteva sute de ani.

Fluxul tehnologic cuprinde 6 faze și anume : 1) macerarea materiei prime în lapte de var, 2) spălarea răzăturilor macerate, 3) decalcificarea răzăturilor, 4) fierberea și extragerea glutinului, 5) concentrarea soluției de clei și 6) uscarea cleiului.

Prima fază a fabricației, macerarea răzăturilor de piele este aceea, care cauzează dificultățile cele mai serioase, atît din punct de vedere al duratei, cît și din cauza manipulărilor greoaie și costisitoare, care intervin în procesul tehnologic. Această operație durează 60—180 zile, în care interval răzăturile trebuie să fie scoase în repetate rînduri din bazine în vederea obținerii unui efect de macerare cît mai uniform, procedîndu-se în același timp și la schimbarea laptelui de var de mai multe ori.

Avînd în vedere că restul fazelor din procesul tehnologic constituie operații aproape exclusiv mecanice, am fost de părere, că o îmbunătățire a procesului tehnologic, precum și o scurtare radicală a ciclului de fabricație nu poate fi obținută, decît prin înlocuirea macerării cu un alt sistem de lucru. Condițiile cele mai importante, care se pun aici sînt, ca noul sistem de lucru să nu fie mai costisitor decît cel vechi și ca cleiul obținut prin aplicarea unei metode noi să aibă o calitate ireproșabilă.

In urmărirea acestei idei am găsit, că macerarea cu var a răzăturilor de piele poate fi înlocuită cu succes printr-un tratament scurt cu substanțe hidrotrop active, prescurtînd astfel ciclul mediu de fabricație cu cel puțin 60 zile.

I. Considerații teoretice

Materia primă, necesară pentru fabricarea cleiului, este formată din deșeuri de piele cenușerită, care deci conțin, pe lîngă constituienți normali ai colagenului și țesuturi sebacee, țesuturi nervoase, diverse glande, vase sanguine și în general țesuturile stratului subcutanat, alături de diversele părți de organe ale animalului, care sînt colectate odată cu operația de decarnare.

Sub această formă, materia primă este complet insolubilă în apă. Ea are numai capacitatea, în contact cu apa, să se umfle. Prin procesul de transformare al colagenului din stare insolubilă, în stare solubilă, se produce o modificare a materiei prime, care se transformă în glutin sau gelatină solubilă. Din punct de vedere chimic, există însă afinitate între compoziția elementară a colagenului și cea a gelatinei, fapt care a făcut pe mulți cercetători să tragă concluzia, că gelatina nu este altceva decît o formă hidratată a colagenului. Acest punct de vedere pare a fi confirmat în special de cercetările ce s-au făcut cu razele X. Astfel Gerngross și Katz [1] au descoperit, că gelatina supusă întinderii în proporție de 300% dă o diagramă a fibrelor, care este identică cu aceea a fibrelor de colagen orientate. Din rezultatele obținute prin analiza cu razele X se poate trage concluzia, că gelatina conține micele sau cristalite, ce sînt similare în structură și probabil identice cu acelea din colagen dar într-o fomă desorientată ; la întindere aceste micele se orientează pe o direcție paralelă cu aceea cauzată de forța de întindere.

Cu toate că, sub forma contractată, colagenul nu prezintă o diagramă clară la analiza cu razele X, nu se poate trage o concluzie precisă că prin întindere se produce o ruptură a catenelor polipeptidice, întrucît diagrama originală a colagenului se reface repede, cînd aceasta este supusă din nou întinderii [2]. Deoarece regăsim exact aceeași diagramă în gelatină, rezultă că din punct de vedere chimic ne aflăm în fața acelorași componenți, atît în gelatină, cît și în colagen.

Există totuși o diferențiere în proprietățile colagenului față de gelatină și anume în ceea ce privește punctul izo-electric. Colagenul nativ, adică netratat cu alcalii, prezintă un punct izo-electric la un pH de circa 7,0 pe cîtă vreme punctul izo-electric al gelatinei se află la un pH de 4,7—4,9 [3], ceea ce a permis să se tragă concluzia, că în molecula gelatinei trebuie să existe mai multe grupe acide decît bazice. Prin aceasta se arată, că trecerea colagenului în gelatină înseamnă o transformare chimică ireversibilă, iar Theis [4] a arătat, că temperatura critică pentru această „denaturare termică" este la 65°C, atunci cînd colagenul este încălzit cu apă.

Problema compoziției colagenului nu este complet elucidată și în consecință în aceeași

situație se află și gelatina. Se cunosc numai anumiți amino-acizi, care intră în compoziția colagenului și care par a fi orientați pe catena principală polipeptidică. La glutinizare se pare că există o restructurare a acestor acizi, dar că în esență forma chimică nu diferă fundamental. Este probabil, că denaturarea unei proprietăți specifice a proteinei native să fie în multe cazuri un rezultat doar al unei schimbări în configurația catenelor polipeptidice, fără nici o schimbare în configurația amino-acizilor [5].

In această situație, putem deci considera, că proteinele care formează baza colagenului, sînt macromolecule naturale [6]. Ele diferă de macromoleculelele sintetice, prin aceea că elementele structurale individuale, care formează molecula prelungită, nu sînt monomeri de structură identică, ci sînt formate din 20 elemente structurale diferite, ce se condensează în catena lungă principală a moleculei.

Din valorile analitice, corespunzînd amino-acizilor identificați în colagen și gelatină, se poate trage concluzia, că în ambele substanțe se află aproape aceeași amino-acizi, justificînd 95,6% din azotul găsit la analiză. Din azotul total, 15% se află în catenele laterale ale reziduurilor bazice, iar 85% în catena principală a moleculei [7].

Se pare deci, că s-a putut stabili o identitate chimică și structurală între colagen și gelatină. Modificările ce au loc atunci cînd ne aflăm în fața fenomenului de glutizare iau mai degrabă un caracter coloidal prin pătrunderea apei în spațiile catenelor principale, și numai într-o mică măsură chimic, prin modificarea punctului izo-electric.

Spațiile interfibrilare sînt de ordinul 450 Å [8], așa după cum s-a putut dovedi prin aplicarea analizei cu microscopul electronic și acestea tind să se micșoreze, atunci cînd colagenul este supus umflării.

Pe baza celor expuse mai sus, vom cerceta mai adînc fenomenele practice imediate, atunci cînd apa vine în contact cu colagenul.

Proteinele coloidal solubile se diferențiază de substanțele molecular disperse, prin aceea că, atît timp cît nu sînt complet solubilizate, trec numai treptat în soluție, mai întîi mărindu-și considerabil volumul și greutatea, și preluînd apoi cantități mari de apă. Ele sînt deci supuse umflării [9].

Imbibarea cu apă, în cazul proteinenelor, are loc în majoritatea cazurilor pînă la atingerea unei valori maxime, care depinde de felul proteinei, temperatură, durata de acționare și *p*H-ul soluției. In cazuri izolate au loc și umflări nelimitate cu treceri continue din forma solidă în forma solubilă. Acum apare caraterul micelar al proteinelor. O umflare intermicelară, cauzată de adsorbție de suprafața micelară, merge întotdeauna numai pînă la o anumită limită maximă, limită de forma gelului, pe cît vreme în umflarea intramicelară, pătrunderea apei are loc în spațiile interfibrilare ale osaturei micelare și tinde către umflarea nelimitată pînă la dizolvare progresivă.

Și însfîrșit, această acțiune a apei asupra colagenului, cu efectul său de umflare în prezența electroliților, poate fi considerată că are loc sub 2 forme : prin formarea echilibrului la membrana lui Donnan, care este de natură osmotică, iar alta, în prezența electroliților, ca efect hidrotrop, în funcție de diferiți factori ca concentrație, temperatură, pH, etc. In general la umflarea normală a colagenului intervin ambele aceste efecte [10].

Hidrotropia este proprietatea, pe care o au anumite substanțe de a produce solubilizarea unor combinații greu solubile în apă [11], modificînd în același timp și unele proprietăți inițiale, cum ar fi puterea de coagulare, care scade simțitor, sau rezistența la căldură [12].

Substanțele hidrotrop active sînt în general electroliți puternici, care prezintă în molecula lor o porțiune polar-hidrofilă, iar alta apolar-organofil-hidrofobă [12]. Dar ele mai pot face parte și din clasa substanțelor organice, fără caracter electrolit, și în special printre substanțele hidrotrop active specifice pentru colagen, se enumără ureea, tioureea, diverse amide etc. [11].

Comportarea hidrotropă a acestor combinații se bazează pe de o parte pe afinitatea de adsorbție a părții „organice" din moleculă, de care se lega partea hidrofobă a substanței organice, iar pe de altă parte pe afinitatea părții din moleculă cu caracter polar „anorganic" pentru dipolii apei (Langmuir-Harkins).

In mod practic se scade considerabil tensiunea superficială a apei la atingerea cu combinațiile greu solubile sau insolubile în apă și asupra lor are loc o acțiune de dispersare [12].

Sărurile cu caracter hidrotrop favorizează formarea de punți de hidrogen, care se leagă de grupele — CONH — și — CON = ale colagenului, desfăcînd punțile de hidrogen existente. Acțiunea de atracție a grupelor ionice pentru moleculele polare ale apei se manifestă mai întîi sub formă de umflare și apoi de peptizare a moleculei colagenice [13].

Alături de substanțele hidrotrope organice se mai cunosc asemenea substanțe și aparținînd regnului mineral, cînd alături de hidrotropie apare și un fenomen de degradare peptidică, a cărei intensitate este redată de legea lui Hofmeister.

O atenție deosebită merită din acest punct de vedere clorura de calciu, al cărui efect asupra colagenului este bine cunoscut.

Dacă se compară efectul anumitor electroliți asupra temperaturii de contracție a colagenului care este de 65°C, se constată mai întîi o scădere a acestei temperaturi pentru anumiți

electroliți ceea ce de fapt se traduce printr-o slăbire a coeziunei moleculare. Această scădere în temperatura de contracție a colagenului în mediu acid sau în stare umflată poate avea loc în urma unor modificări a valorilor osmotice locale. Prin inactivitatea legăturilor elec-

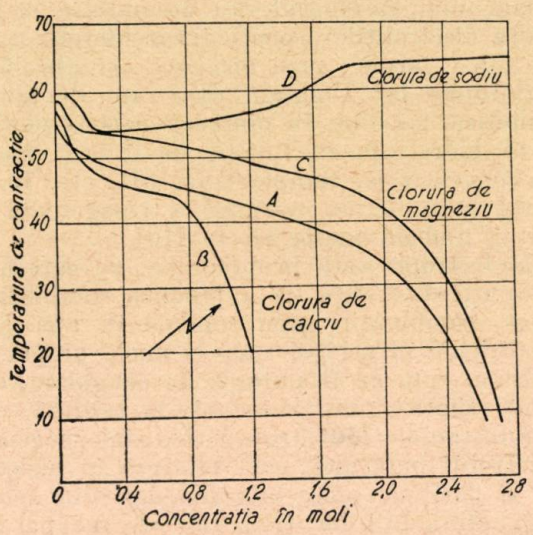


Fig. 1

trovalente, dar și prin distrugerea ireversibilă a legăturilor încrucișate ale grupelor peptidice din catenele adiacente, se produce o degradare peptidică și deci o scădere a temperaturii de contracție [14].

Un exemplu tipic de acțiune hidrotropică a unui electrolit este acțiunea clorurii de calciu asupra colagenului.

S-a putut astfel constatata, că prin această acțiune temperatura de contracție a colagenului scade proporțional cu concentrația clorurii de calciu adăugate, putînd ajunge sub 20°C, în funcție de condițiile de lucru aplicate [15].

Efectul unor electroliți este redat în fig. 1. Curba *A* arată acest efect după aplicarea imediată, curba *B*, după un contact de 48 ore de $CaCl_2$.

Important din aceste cercetări este faptul, că se poate obține o temperatură de contracție a colagenului, chiar la temperatura obișnuită a camerei, atunci cînd concentrarea electrolitului este peste 1,2 moli.

Din curba A se poate vedea, că la o concentrație de 2,6 moli temperatura de contracție a colagenului a scăzut la 16°C.

Deoarece datele de mai sus au fost obținute la un $p\mathrm{H} = 6$, adică în zona izo-electrică a colagenului, efectul sării neutre trebuie să fie asupra legăturii de neutralizare reciprocă a dipolilor intramoleculari în regiunea de umflare hidrotropă. Din curba B reiese în mod concludent, că $CaCl_2$, chiar în concentrații atît de scăzute ca 0,01 mol, are un efect real asupra stabilității structurale a proteinei.

Acțiunea $CaCl_2$ diferă de aceea a NaCl, care pare să fie la concentrații mai mari de deshidratare a moleculei. Din contra, $CaCl_2$ afectează atît legătura chimică între catene, cît și cea a dipolilor. In soluții mai mult sau mai puțin diluate, efectul pare să se manifeste mai degrabă asupra legăturii dipolilor, cauzînd o slăbire a acesturi tip de structură. Din acest punct de vedere, acțiunea $CaCl_2$ este mult mai activă decît a NaCl. Intr-adevăr, $CaCl_2$ cauzează o pseudoumflare în zona izo-electrică și are în același timp și un efect peptizant puternic asupra colagenului.

O acțiune peptizantă asupra colagenului se mai poate constata însă și la tratarea acestuia în mediu alcalin sau în mediu acid, De fapt în ambele cazuri se poate considera, că ne aflăm în fața unei transformări chimice nete, ce se operează prin terminațiile acide, respectiv bazice ale moleculei colagenice.

Tratarea îndelungată a colagenului cu var, ca lucrare premergătoare pentru obținerea gelatinei, înseamnă trecerea punctului izo-eletric din zona neutră în regiuna unui $p\mathrm{H} = 4{,}8 - 5{,}0$ și poate fi explicată prin eliminarea de NH_3 din grupele acido-amide laterale ale catenei din molecula colagenică [16].

Tratarea colagenului cu acid însă are drept consecință o distrugere a fibrilelor și subfibrilelor așa după cum s-a constatat prin cercetările ce s-au făcut cu ajutorul microscopului electronic [17].

II. Factorii care influențează procesul de glutinizare

Calitatea produsului finit este redată prin stabilirea viscozității unei soluții de clei la o anumită concentrație (17,75% la 40°C, conform STAS 89—51).

Viscozitatea și deci calitatea produsului finit poate fi influențată de mai mulți factori. Cunoașterea chimismului procesului de fabricație va contribui la evitarea eventualelor deficiențe, care pot avea înrîurire directă asupra calității.

In timpul operației de glutinizare se produce o hidratare a particulelor proteice solubilizate, care trebuie să fie menținută pînă în faza produsului finit.

Totuși, în timpul procesului de macerare, de fabricație sau de uscare pot interveni diverși factori, insuficient controlați, avînd drept rezultat deplasarea echilibrului format de starea de hidratare și deci o pierdere progresivă a apei absorbite, care este înglobată în macromolecula de gelatină formată. Intrucît acest înveliș apos al moleculei este direct responsabil pentru o viscozitate înaltă, se constată, prin pierderea lui, o scădere a raportului între greutatea fazei disperse și a mediului de dispersiune, care se traduce în mod practic printr-o scădere apreciabilă a curbei de viscozitate și deci a calității produsului finit [18].

Factorii care pot exercita o astfel de influență sînt :

a) **Materia primă.** Materia primă este formată din răzături de piele cenușerită, obținute în procesul de transformare a pielii crude în piele gelatină, ca rezultat al egalizării pielii. Sub această formă ea conține colagen în proporție de circa 99%, socotit la greutatea liberă de apă.

Pentru a transforma colagenul în glutin, acesta trebuie să fie supus mai întîi unei peptizări treptate, care se obține de obicei prin macerare îndelungată (60—180 zile), în soluții de var de 1,8...2,0°Bé, avînd grijă ca varul să fie schimbat în mod periodic (1—2 săptămîni) pentru asigurarea unui contact întim.

Punctul de încetare al tratării cu var cere însă o experiență mare. La o tratare cu var prea îndelungată se obțin pierderi în substanța clei, cînd se tratează prea puțin un material care se topește greu, nu se umflă, iar randamentul este scăzut [19].

Metoda și termenul de macerare sînt redate prin STAS, dar aceasta este o operație destul de grea, întrucît manipularea răzăturilor implică spațiu, bazine și mînă de lucru suplimentară și în general nu sînt executate în bune condiții nici la producător, nici la beneficiar.

Prin tratarea cu var a colagenului, chiar cînd se execută în termenii și condițiile cele mai bune, se pierde o bună parte din substanța piele, randamentul final fiind scăzut.

La cele de mai sus se mai adaugă și faptul, că dacă varul este carbonatat, prin ședere prea îndelungată în contact cu aerul, efectul produs prin macerare, în lipsa cantităților suficiente de hidroxid de calciu, este o dezagregare avansată a colagenului, care astfel nu mai poate fi glutinizat în condiții optime.

b) **Decalcificarea materiei prime.** Prima operație constă în spălarea răzăturilor cu apă rece un timp mai îndelungat. Prin acest tratament nu este posibilă eliminarea completă a varului din țesuturi [20] și deci este nevoie de o decalcificare cu agenți chimici.

Alegerea materialului decalcifiant nu se face exclusiv în funcție de gradul de efecacitate al materialului respectiv, ci se iau în considerație și criterii economice, avînd în vedere că se manipulează un material ieftin, considerat ca deșeu.

In principiu, decalcificarea este condusă pînă la reacțiea slab acidă în tăietura cea mai groasă din piele (pH = 6—7). In mod practic tăietura cea mai groasă trebuie să rămînă incoloră la fenolftaleină.

c) **Acțiunea agenților hidrotropi.** In acest stadiu intervine aplicarea agenților hidrotropi în scopul de a reproduce în termen scurt acțiunea peptizantă a varului în timpul epocii de macerare.

Studiul chimismului procesului de glutizare ne permite ca să înțelegem mai bine fenomenele care trebuie reproduse și acelea care trebuie evitate.

Produsele obținute din colagen prin acțiunea apei se clasifică în : gelatină, chondrină și mucină [21].

Odată cu extracția cleiului au loc două reacții :

— hidroliza colagenului, dînd gelatina ;

— hidroliza gelatinei, dînd produse nedorite de degradare ;

— Pentru a evita distrugerea gelatinei, se recomandă ca :

— extracția să se facă repede și la temperaturi cît mai scăzute

— acizii sau alcalii întrebuințați în tratamente anterioare — să fie îndepărtați cît mai complet posibil

— apa de extracție să fie cît mai neutră

— să se evite o încălzire îndelungată, contactul cu enzimele proteolitice sau acțiune bacteriană.

Pentru ca colagenul să poată trece în starea de glutinizare, este nevoie de pregătirea lui anterioară, prin macerare îndelungată în soluție de var.

Pentru preîntîmpinarea acestei faze, care după cum am arătat prezintă inconveniente precise, am făcut recurs la substanțele hidrotrop active, care îndeplinesc în timp scurt efectul degradant al laptelui de var. Cantitățile de material hidrotrop activ aplicate sînt de ordinul valorilor enzimatice, obținîndu-se astfel rezultate satisfăcătoare cu cantități mici într-un timp foarte scurt.

d) **Alți factori din procesul tehnologic.** Este clar, că pentru realizarea unui clei de bună calitate trebuie urmăriți toți factorii, care pot contribui la înrăutățirea calității. Celelalte faze însă din procesul tehnologic influențează mai puțin rezultatul final, odată ce parametrii respectivi au fost studiați și urmăriți în condiții satisfăcătoare.

Operațiile de concentrare, gelatinizare, și uscare au fost numai controlate și nu formează obiectul prezentului studiu.

III. Partea experimentală

Cercetările întreprinse în vederea punerii în practică a principiilor enunțate mai sus, au cuprins o fază de laborator, premergătoare aplicării în practică și faza industrială, pentru punerea în concordanță cu rezultatele de laborator.

Aceste cercetări au cuprins în ansamblu următoarele faze :

1. Alegerea hidrotropului.
2. Aplicarea hidrotropului în laborator.
3. Aplicarea hidrotropului în faza industrială.

Rezultatele obținute mai întîi în laborator și apoi confirmările din practică, ne-au permis

ca să considerăm verificată soluția găsită de noi, întrucît am reușit ca să realizăm creșteri de randamente și măriri de viscozități, față de valorile obținute în faza industrială pînă la aplicarea metodei preconizate de noi.

1. **Alegerea hidrotropului.** Primele încercări de laborator s-au extins asupra găsirii hidrotropului, care să corespundă în condițiile cele mai bune aplicării în practică. Drept condiție esențială se cere, ca acesta să fie ușor accesibil, cu eficacitatea mare și la un preț acceptabil.

Rezultatele obținute sînt conform tabelei 1.

Tabela nr. 1 se completează cu următoarele considerente :

— Inainte de începerea extracției prin fierbere, materialul a stat în contact cu substanța hidrotropă timp de 24 ore pentru a asigura macerarea.

— Aprecierea efectului hidrotrop s-a făcut pe cale organoleptică, constatînd gradul de macerare numai prin aplicarea presiunei degetului deasupra bucății de piele tratată. Constatarea este identică cu aceea care se face atunci cînd se apreciază efectul enzimelor asupra pielii gelatină din operația de sămăluire în procesul de transformare al pielii crude în piele gelatină.

Din tabelă se pot trage următoarele concluzii :

—Hidrotropii, care dau rezultatele cele mai bune sînt $CaCl_2$ [2] și acetamida.

Tabela 1

Nr. crt.	Material hidrotrop încercat	Cantitate în %	Timp de acționare cu materialul hidrotrop ore	Temperatura de extracție °C	Rezultat obținut	Concluzii
1	Acid clorhidric	Adăugat treptat în timpul reacției pentru a menține $pH=2,0$	16	50—95	— dizolvare aproape completă — viscozitate scăzută	nu se poate aplica în practică
2	$CaCl_2$	1	16	50—95	— dizolvare incompletă — soluție tulbure — viscozitate scăzută	cantitatea întrebuințată a fost prea mare
3	Uree	1	16	50—95	— dizolvare grăunțoasă — soluție clară — reziduuri lipicioase	acțiune prea puternică
4	$CaCl_2$	1	20	50—95	— soluție clară și dizolvare bună — viscozitate scăzută	acțiune prea puternică
5	Acetamida	1	20	50—95	— dizolvare bună	acțiune prea puternică
6	Acetamida	0,3	20	50—95	— dizolvare bună	acțiune puternică
7	Uree	0,3	20	50—95	— dizolvare bună	acțiune aproape normală
8	$CaCl_2$	0,1	12	50—95	— dizolvare bună	— acțiune normală
9	Acetamida	0,1	12	50—95	— dizolvare bună	— acțiune normală
10	$ZnCl_2$	0,1	12	50—95	— nu are efect	
11	NH_4CNS	0,1	12	50—95	— dizolvare completă	Rezultate foarte bune ; inaplicabil, întrucît ia contact cu fierul se înroșește intens

— Cantităţile minime la care reacţionează sînt $1^0/_{00}$ din soluţia apoasă corespunzînd la circa $2\%_{00}$ din cantitatea de răzături supuse acţiunei.

— Prin cantitatea mică ce se întrebuinţează şi efectul realizat, acţiunea hidrotropilor este de ordinul eficacităţii enzimatice.

— *p*H-ul a fost menţinut tot timpul între 5 – 6, cu excepţia încercărilor făcute cu HCl.

— Tratarea răzăturilor a avut loc după spălare şi decalcificare prealabilă, pînă la dispariţia varului.

Această serie de cercetări ne-au permis să apreciem mai întîi efectul hidrotrop al diferitelor substanţe cu acest caracter şi să ne fixăm asupra cantităţilor maxime cu care urmează să continuăm cercetările noastre.

Am constatat, că rezultatul acestor încercări se observă în starea de degradare foarte asemănătoare a răzăturilor de piele după acest tratament cu acela după tratarea îndelungată cu var, fără ca să se piardă din substanţa dermică, aşa cum era cazul după tratamentul cu var.

2. Aplicarea hidrotropului în experienţele de laborator

Principiul de lucru. Răzăturile de piele au fost spălate timp de 24 ore cu apă curgătoare, după care s-au decalcificat cu 2% clorură de amoniu.

Ele au fost apoi din nou bine spălate, pînă la lipsa ionilor de Ca^{2+}, stabilindu-se un *p*H de circa 6 în tăietura celei mai groase bucăţi.

După această operaţie premergătoare, răzăturile au fost puse în contact cu substanţa hidrotropă, şi anume într-o soluţie apoasă, conţinînd $1^0/_{00}$ material hidrotrop şi care corespunde cu aproximaţie la $2^0/_{00}$ din materialul prelucrat, timp de 24 ore, după care s-a spălat bine, cercetîndu-se pe cale de analiză calitativă dispariţia ionilor componenţi ai $CaCl_2$, atunci cînd a fost aplicat aceasta ca hidrotrop, sau procedînd mai departe la operaţiile care urmează, fără spălare şi deci fără îndepărtarea soluţiei cu hidrotrop, atunci cînd s-a întrebuinţat un hidrotrop organic.

Rezultatul acestor cercetări apare în fig. 2 în care sînt redate media randamentelor realizate faţă de numărul de fierturi.

Menţionăm, că în cursul acestor cercetări de laborator nu a fost posibil ca să se obţină o imagine exactă a randamentului total pentru fiecare hidrotrop în parte. Din acest punct de vedere deci nu a fost posibil să se stabilească cifre comparative. Această greutate ne-a apărut evidentă, întrucît manipularea de cantităţi mici, cu viscozităţi mari, are ca efect pierderi de material, care se traduc prin scăderi în randamentul total.

Verificarea rezultatelor obţinute, în ceea ce priveşte variaţiile de randamente pentru cazul cînd se aplică materialul hidrotrop, s-a făcut cu ocazia aplicării metodei în practică, cînd s-au tras şi concluziile necesare în ceea ce priveşte eficacitatea metodei aplicate.

Studiul acestui grafic ne permite însă să stabilim regula de dizolvare a colagenului în etape, în funcţie de timp şi temperatură. A-

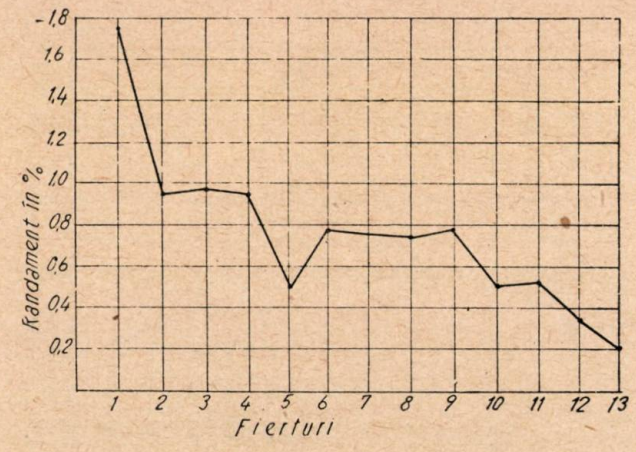


Fig. 2

ceste funcţiuni se repetă în toate cazurile, cînd colagenul este supus glutinizării, şi sînt desigur în corelaţie cu schimburile chimice care au loc în macromolecula colagenică în timpul acestei acţiuni.

Curba obţinută are o factură frîntă, în care se remarcă mai întîi o dezvoltare masivă de substanţă colagenică, după primele 3 ore de fiertură. Curba coboară aproximativ la jumătate din valoarea primă, prezintă o uşoară creştere în continuare, pentru a începe din nou cu o scădere, care merge accentuat pînă la a 5-a fiertură, pentru a se redresa apoi puţin, după care pierde treptat din procentul realizat.

Această structură a curbei a fost realizată în mod invariabil atît în cercetările făcute în laborator, cît şi la aplicările pe scară industrială şi în consecinţă considerăm, că reprezintă un criteriu pentru controlarea evoluţiei normale a operaţiei de fierbere.

Dizolvarea mai masivă după prima fiertură este explicabilă, dacă considerăm că prin tratamentele anterioare straturile superficiale ale colagenului au fost pregătite pentru glutinizare, după care urmează o scădere a posibilităţilor de dezvoltare, pînă ce prin acţiunea apei calde alte straturi sînt pregătite pentru extracţie.

Alături de variaţiile obţinute în funcţie de randament, prin cercetările întreprinse s-a stabilit un alt criteriu, poate mai important decît randamentele şi anume variaţia viscozităţii în funcţie de fierturi. Concluziile la care am ajuns sînt opuse concepţiilor cunoscute pînă acum [3]. Intr-adevăr, curba variaţiilor viscozităţii începe mai întîi cu o valoare mai scăzută,

pentru a trece către o valoare mai mare.pierzînd în continuare din valorile maxime înregistrate. Aceste valori reies din fig. 3

Este deci interesant de constatat, că viscozităţile realizate ulterior, la temperaturi mai înalte şi după un timp de fierbere mai îndelungat, sînt totuşi superioare celor ce se realizează iniţial, constatare care nu pare a fi

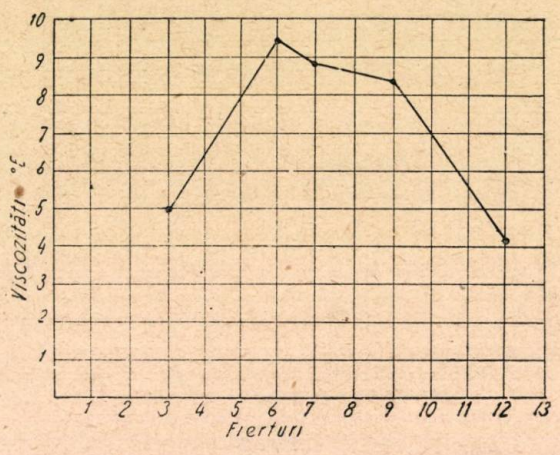


Fig. 3

în concordanţă cu concepţiile logice ale tehnicii. Fără a căuta o explicţie plausibilă a acestui fapt, considerăm numai că realizarea formei de curbă pentru viscozităţi aşa cum au stabilit-o cercetările noastre, poate forma un criteriu de urmărire al evoluţiei normale a procesului tehnologic, ca şi curba de randamente realizată.

In continuarea cercetărilor noastre am urmărit influenţa pe care o are fierberea îndelungată asupra viscozităţii soluţiei de clei şi deci asupra calităţii, [24]. Această cercetare ne-a permis să aflăm o confirmare ştiinţifică a faptului cunoscut anterior, că prin fierbere îndelungată se pierd proprietăţile iniţiale ale soluţiei de clei şi în consecinţă această operaţie trebuie evitată în practică.

Pentru aceasta am supus încălzirii două probe de clei cu viscozităţi ridicate şi am determinat apoi viscozităţille realizate după o perioadă anumită de fierbere. Ca rezultat al acestor încercări s-a putut constata că :

după o fierbere de 6 ore, pierderea în viscozitate a fost de 30—43%

după o fierbere de 17 ore, pierderea în viscozitate a fost de 80—88%

Reiese din aceste date, că o încălzire prelungită a soluţiei de clei înseamnă întotdeauna o pierdere a calităţii.

3. **Aplicarea hidrotropului în faza industrială.**

Pe baza rezultatelor de laborator, s-a trecut apoi la aplicarea în practică în faza industrială.

Rezultatele au fost următoarele :

S-au făcut 12 încercări cu diferiţi hidrotropi realizîndu-se un randament mediu de 13,13%.

S-au facut 7 încercări numai cu clorura de calciu ca material hidrotrop şi acid sulfuric ca material decalcifiant, realizîndu-se un randament mediu de 12,05%.

In acelaşi timp s-au făcut 5 încercări asupra materiei prime macerate, obţinîndu-se un randament mediu de 7,29%.

Pe baza acestor rezultate se pot trage următoarele concluzii :

— s-a realizat întocmai curba de randament ;

— randamentele obţinute prin aplicarea hidrotropilor sînt mărite faţă de cele din perioada înainte de aplicarea metodei noastre în proporţie aproximativ 70% (datele au fost furnizate de fabrica la care s-au făcut încercările) ;

— aplicarea hidrotropilor pe materia primă macerată nu are efect, întrucît prin îndeplinirea perioadei îndelungate de macerare se pierde din substanţa dermică, contribuind astfel la scăderea randamentului final. In consecinţă, metoda de tratare a colagenului cu hidrotropi este aplicabilă numai pentru materia primă în stare proaspătă ;

— în ceea ce priveşte viscozităţile realizate în fabrică, acestea au fost, în prima perioadă de încercări, sub limitele realizate în laborator. De asemenea, nu s-a putut realiza în această perioadă curba descrisă în cercetările noastre de laborator.

Această situaţie a fost pentru noi un indiciu, că după operaţia de fierbere apar deficienţe importante, care cauzează nerealizarea parametrilor prescrişi. Procedînd mai departe la depistarea acestor deficienţe, şi înlăturarea lor s-a putut obţine o curbă pentru viscozităţi, care să corespundă întocmai cu datele stabilite în laborator. Aceasta a însemnat încă odată o confirmare a posibilităţilor de control pe baza concluziilor la care s-a ajuns în cercetările de laborator.

Cercetările de laborator au fost executate la Institutul de Cercetări Chimice ICECHM, iar probele semiindustriale şi industriale la fabrica de Clei şi Abrazive din Bucureşti, avînd sprijinul tov. ing. şef E. Roman şi ing. O. Benesch.

Bibliografie

[1] *Genrnnoss* 0. şi *Katz J. R.* : Kolloid Zeitung, 39, 181 1926.
[2] *Astubry W. T.* : J. A. L. C. A. 24, 69, 1940.
[3] *Highberger* : J.A.L.C.A. 61, 2302 1939.
[4] *Theis E.* : J.A.L.C.A. 37, 433 1942.
[5] *L. Pauling şi Robert B. Corey* — Progress in the Chemistry of natural products, 1954.
[6] *Jordan Lloyd* : *D.* Progress in leather science 1920-1945.
[7] *Chibnall* : J.A.L.C.A. 30, 1 1946
[8] *Wolper C.* : Das Leder 1, 1950.
[9] *Stather F.* : Gerbereichemie und Gerbereitehnologie, 1950.
[10] *Lloyd şi Moran* : Proceedings of the Royal Society 147, 382 1934.
[11] *Herfeld H.* : Grundlagen der Lederherstellung 1952.
[12] *Dereser R.* : Angewandte Chemie 21. VI1,51.
[13] *Otto G.* : Das Leder 6, 1955.

[14] *Gustavson K. H.*: J.A.L.C.A. 41, 1946.
[15] *Theis şi Steinhardt*: J.A.L.C.A. 37, 433, 1942.
[16] *Loewen*: J.A.L.C.A. 38, 1954.
[17] *Chemical Abstracts*: J.A.L.C.A. 47, 1953.
[18] *Croome R. J.*: J.A.L.C.A. 6, 449 1954.
[19] *Ullmann*: *Enzyklopedie*, vol, 4. pag, 344.
[20] *Kuntzel şi Biedermann*: citat din Grassmann-Bergmann, vol. 2
[22] *Thorpe E.*: Dictionary of applied Chemistry vol 3.
[22] *Kincl F. A. Polnis G. V.*: Journal of Scient. Industrial research of India vol. 13/3-I 1954 pag. 55.
[23] *Ward A. G.*: Chemistry and Industry 5, 1954 — Progrese recente în cunoaşterea gelatinei.
[24] *Croome R. J.*: J.A.L.C.A 6, 1954 pag. 449 — Variaţia viscozităţii cu temperatura în soluţiile gelatinoase.

Lucrare înregistrată la Oficiul de Stat pentru Standarde şi Invenţii sub nr. 40978/956.

LABORATOR

O METODĂ COLORIMETRICĂ PENTRU DETERMINAREA CANTITATIVĂ A STIBIULUI DIN MINEREURI

VALORIFICAREA MINEREURILOR INDIGENE

Prof. dr. E. POPPER, ILEANA OLTEANU, H. POPESCU, GH. SUCIU

Catedra de Chimie Analitică a Facultăţii de Farmacie din Cluj s-a preocupat în mai multe rînduri [1], de valorificarea minereurilor de stibiu.

Preocupările anterioare au avut ca scop de a pune la îndemînă metode practice pentru separarea cantitativă a stibiului, cît şi valorificarea acestuia pentru sinteze de medicamente.

Este ştiut că plumbul brut, obţinut prin prelucrarea metalurgică termică a minereurilor, conţine toate impurităţile metalice ale acestora, fiind un colector bun de metale. Toate aceste impurităţi sînt dăunătoare plumbului şi în consecinţă ele trebuie eliminate. Avînd însă în vedere că o parte din aceste impurităţi prezintă o mare importanţă economică, în special metalele nobile a căror extracţie este cîte odată mai importantă decît însăşi producţia plumbului, calea purificării plumbului brut, afinarea, trebuie să fie în aşa fel condusă, încît impurităţile metalice să fie şi ele recuperate în modul cel mai economic.

Stibiul constituie una din impurităţile cele mai frecvente ale plumbului. Eliminarea lui s-a făcut pînă nu de mult prin barbotarea băii plumbului brut, în vederea oxidării stibiului şi arseniului şi eliminarea acestora sub forma unei scoarţe antimonioase. Acest procedeu a fost înlocuit în ultimul timp prin procedeul Harris, care se bazează pe următorul principiu : plumbul brut, topit, circulă prin intermediul unei pompe centrifuge, printr-un cilindru situat deasupra căldării în aşa fel, încît el să se scufunde pe jumătate în plumbul topit. In acest cilindru se introduce sodă caustică, sare industrială şi salpetru, care împreună formează o topitură oxidantă cu o greutate specifică mică, astfel încît pluteşte pe suprafaţa plumbului topit, prin care circulă în mod continuu plumbul cu ajutorul pompei centrifuge. Impurităţile plumbului brut, în afară de metale nobile, sînt oxidate şi transformate în diferite săruri de sodiu care îmbogăţesc treptat topitura.

Această topitură se prelucrează în vederea obţinerii spumelor antimonioase cît şi a plumbului antimonios. Se separă părţile solubile în apă la o temperatură de circa 70°C, iar reziduul obţinut sub forma unei mase amorfe cenuşii constituie materia primă în vederea obţinerii stibiului metalic.

In lucrările anterioare citate mai sus am urmărit obţinerea stibiului pur, lipsit de metalele care-l însoţesc. In lucrarea de faţă ne-am preocupat de găsirea unei metode rapide, comode şi exacte pentru dozarea stibiului în plumbul antimonios, obţinut după procedeul industrial descris mai sus.

Desigur că înainte de a porni la instituirea unei metode de dozare, am executat în prealabil analiza calitativă şi cantitativă a materiei prime. Analiza calitativă s-a executat după dezagregarea alcalină cu polisulfură de sodiu în special pentru elementele grupei hidrogenului sulfurat, iar apoi restul elementelor din celelalte grupe prin dezagragare acidă.

In compoziţia materiei prime s-au găsit astfel următoarele elemente : Pb, Sb, Cu, Fe, Zn, S.

S-a trecut după aceea la analiza cantitativă a plumbului antimonios, în special pentru a dispune astfel de un obiect de referinţă, faţă de care apoi să putem aprecia exactitatea metodei propusă de noi. Analiza cantitativă s-a efectuat după metodele clasice, căutînd din literatură [2] metodele pe care le-am crezut cele mai adecvate şi exacte.

Descrierea analizei

A. *Separarea elementelor*. Proba cîntărită la balanţa analitică între 1—2 g se tratează cu acid azotic conc. şi se evaporă la sec de mai multe ori. Se reia reziduul cu acid clorhidric conc. şi, de asemenea, se evaporă la sec de 3—4 ori.

Reziduul se tratează cu acid clorhidric conc. şi apă la cald aşa încît să nu precipite SbOCl care ar rezulta printr-o eventuală hidroliză. Soluţia limpede fierbinte se tratează cu hidrogen sulfurat prin barbotare, pînă aproape de răcire. Se diluează cu apă distilată fierbinte

și apoi se barbotează hidrogen sulfurat pînă la răcire. Precipitatul format se separă prin filtrare și se compune din : PbS, CuS, Sb_2S_5. Soluția separată conține Fe^{3+} și Zn^{2+}.

Sulfurile grupei a doua se tratează cu $(NH_4)_2S$ proaspătă și la încălzire se dizolvă Sb_2S_5 trecînd în $(NH_4)_3SbS_4$, care se separă prin filtrare (a).

Precipitatul rămas conținînd PbS și CuS se dizolvă în acid azotic 1 :1 la cald, apoi se evaporă la sec. Se reia reziduul cu apă distilată, se tratează cu acid sulfuric concentrat în cantitate mică. Se evaporă din nou la sec și se reia cu acid sulfuric concentrat în mediu alcoolic pe baie de apă timp de 1—2 ore cînd precipită cantitativ $PbSO_4$. Se filtrează separîndu-se astfel sulfatul de plumb (b).

Soluția obținută conține $CuSO_4$ (c).

Soluția care conține Fe^{3+} și Zn^{2+} se concentrează la volum mic, se oxidează eventual fierul feros la feric cu 1—2 cm^3 HNO_3 conc. la cald, apoi se precipită fierul ca Fe $(OH)_3$ cu hidroxid de amoniu Se filtrează, iar pe hîrtia de filtru rămîne $Fe(OH)_3$ (d).

In soluție se obține zincul sub formă de $[Zn\ (NH_3)]_6\ Cl_2$ (e).

B. *Dozarea elementelor* :

a) Soluția de $(NH_4)_3SbS_4$ se tratează cu acid acetic conc. cînd reprecipită Sb_2S_5. Precipitatul se separă prin filtrare, apoi se dizolvă cu acid clorhidric conc. la cald.

Se obține soluția de $SbCl_3$ și $SbCl_5$ care se filtrează pentru a se separa de sulful coloidal, direct într-un balon cotat și se completează cu HCl 1 :2 pînă la marcă. Se măsoară cu biureta un volum determinat de soluție, se diluează cu HCl 2 *n* și se tratează cu Na_2SO_3 cristalizat ; se încălzește la fierbere pînă cînd nu se mai degajă SO_2. Se tratează la cald cu o soluție de $KBrO_3$ de titru cunoscut în prezența metiloranjului.

b) Soluția în care s-a depus precipitatul de $PbSO_4$ se filtrează printr-un creuzet filtrant B_2. Precipitatul se spală cu apă alcoolică acidulată cu acid sulfuric, alcool, eter și se usucă în vid.

c) Soluția din care s-a separat sulfatul de plumb se evaporă la sec, se reia cu apă, se aduce într-un balon cotat. Pe o cantitate definită se dozează cuprul sub forma combinației complexe $[CuPy_2](SCN)_2$ după metoda Gh. Spacu [3].

d) Precipitatul de $Fe(OH)_3$ se dizolvă în HCl dil. într-un flacon de titrare cu dop rodat. Se adaugă circa 1 g KJ, se lasă astupat, ferit de lumină, timp de o oră, apoi se titrează iodul eliberat cu o soluție de $Na_2S_2O_3$ *n*/10 cu titru cunoscut.

e) Din soluția care conține complexul de $[Zn(NH_3)_6]\ Cl_2$ se precipită zincul ca $ZnNH_4PO_4$, se filtrează și se dozează sub formă de $Zn_2P_2O_7$.

Sulful se dozează oxidîndu-l la sulfat și apoi prin metoda cunoscută ca $BaSO_4$.

Umiditatea a fost determinată menținîndu-se materia primă fin pulverizată în etuvă la 105°C pînă la ponderea constantă.

Rezultatele experimentale sînt redate în tabela 1.

Contribuția noastră la această problemă a fost, așa după cum am arătat la începutul lucrării, de a găsi o metodă mai comodă și exactă pentru separarea și dozarea stibiului în acest plumb antimonios.

Datorită proprietăților asemănătoare ale stibiului cu bismutul, făcînd parte din aceeași grupă a sistemului periodic al elementelor, am încercat aplicarea unei metode similare privind metodele colorimetrice și nefelometrice de dozare a bismutului [4].

Astfel, am încercat dozarea colorimetrică a stibiului pe baza reacției de culoare care o formează tioureea cu sărurile de stibiu.

Principiul metodei propuse de noi constă în separarea cantitativă a stibiului direct ca oxiclorură de stibiu (SbOCl), obținerea unei soluții colorate cu tioureea și apoi dozarea colorimetrică a stibiului față de o soluție etalon.

Ținînd seama de faptul că stabilitatea complexului colorat depinde de un anumit *p*H, precum și de faptul că cele mai bune condiții de colorimetrare a soluției necesită o concentrație cuprinsă între 0,5—2% stibiu, ne-am oprit asupra următorului procedeu care constituie o metodă după care se poate ajunge la determinarea stibiului.

Modul de lucru

Se cîntăresc exact într-un pahar berzelius de 4—500 cm^3, 4—5 g din materia primă fin pulverizată. Se tratează cu 10—15 cm^3 acid azotic conc., se evaporă la sec pe baie de apă și se repetă operația de cîteva ori. După evaporarea completă a acidului azotic se adaugă 10—15 cm^3 acid clorhidric conc. și se evaporă la sec, repetîndu-se operația de 3—4 ori, pînă la eliminarea totală a N_2O_4. Se adaugă peste reziduu 50—60 cm^3 HCl (o parte HCl conc. la 2 părți apă distilată, în volume), se încălzește pînă aproape de fierbere și se adaugă 150 cm^3

Tabela 1

g minereu	Rezultate în g pentru fiecare element					Rezultate % pentru fiecare element							Total %
	Pb	Sb	Cu	Zn	Fe	Pb	Sb	Cu	Zn	Fe	S	umiditate	
1,2458	1,1147	0,0809	0,0171	—	0,00214	89,50	6,48	1,37	—	0,167			
1,9560	1,7416	0,1265	0,00249	0,0153	0,00223	89,04	6,46	1,27	0,78	0,114			
1,2149	1,0782	0,0794	0,0171	0,0094	0,0018	88,75	6,69	1,41	0,77	0,148			
Media						89,09	6,54	1,35	0,78	0,14	1,85	0,0145	99,76

apă distilată fierbinte peste soluția caldă, apoi cu atenție NH_4OH conc. pînă la colorarea în albastru a soluției, datorită aminei cuprice formată (în absența cuprului, neutralizarea se face în prezența fenolftaleinei pînă la colorația slab roz).

Se mai adaugă 100 cm^3 apă distilată fierbinte, se agită puternic și se lasă în repaos pînă la răcirea soluției și sedimentarea precipitatului format; apoi se filtrează.

Precipitatul se spală cu apă amoniacală 2,5% pînă cînd apele de spălare nu mai conțin cupru. Se perforează filtrul cu o baghetă de sticlă efilată, iar prin spălări repetate cu maximum 50 cm^3 HCl 1:2 se trece precipitatul într-un pahar berzelius. Se adaugă 15 g tiouree cristalizată, se agită bine și se lasă apoi să stea circa 40—60 minute.

Se filtrează soluția (separîndu-se astfel plumbul care a precipitat cu excesul de tiouree) se aduce într-un balon cotat de 100 cm^3 și se completează la marcă cu HCl 1:2.

Soluția etalon se prepară în aceleași condiții dintr-o soluție titrată de $SbCl_3$ în HCl 1:2, avînd o concentrație în stibiu de circa 1%.

Rolul tioureei în acest caz, cînd în proba de analizat este prezent și fierul, este dublu, deoarece ea acționează pe de o parte la formarea combinației cu stibiul, iar pe de altă parte ca reducător asupra Fe^{3+}, anihilînd astfel colorația pe care ar putea-o forma $FeCl_3$ și care ar influența și chiar stînjeni colorimetrarea.

Cantitatea de fier, dealtfel prezentă în plumbul antimonios este destul de mică în raport cu limita admisă.

Dintre elementele care ar putea fi prezente, cel care deranjează colorimetrarea (în afară de fier) este bismutul care dă o colorație similară cu tioureea.

Metalele grele prezente se înlătură prin filtrarea precipitatelor pe care le formează tioureea, așa cum se petrece în cazul plumbului.

Datorită culorii complexului, colorimetrarea se face în condiții mai bune dacă se folosește filtrul albastru care imită lumina zilei.

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

g minereu pt. colorimetrare	cm^3 soluție	Sb% în minereu	
		Determ. colorim.	Determ. volumetrică
4,2679	100	6,75	6,48
4,9322	100	6,73	6,46
4,5456	100	6,59	6,69
Media . . .	. . .	6,69	6,54

Din această tabelă se constată că metoda preconizată de noi poate fi aplicată cu succes, rezultatele fiind comparabile cu acele obținute prin metodele clasice de dozare volumetrică.

Originalitatea metodei constă deci în separarea stibiului ca oxiclorură direct și aducerea oxiclorurii sub formă de complex cu tioureea pentru a fi dozat apoi colorimetric.

Reacția între stibiu și tiouree este utilizată totodată pentru prima dată în analiza cantitativă a stibiului.

Concluzii

1. Față de metodele clasice, metoda preconizată și propusă de noi prezintă o economie de timp, reducînd timpul de analiză de la 10—12 ore, la aproximativ 3—4 ore.

2. Credem ca prin această lucrare vom putea pune la îndemîna tehnicienilor din industria minieră și a metalurgiei neferoase o metodă ușoară, rapidă și comodă pentru determinarea cantitativă a stibiului.

3. Credem că metoda va da rezultate pozitive și pentru determinarea cantitativă a stibiului din aliaje, precum și din preparatele medicamentoase, fapt care ar aduce o contribuție în problema analizei și controlului medicamentelor.

Lucrarea s-a executat în cadrul cercului științific al anului V al catedrei de Chimie Analitică din Facultatea de Farmacie Universitatea „V. Babeș", Cluj.

Bibliografie

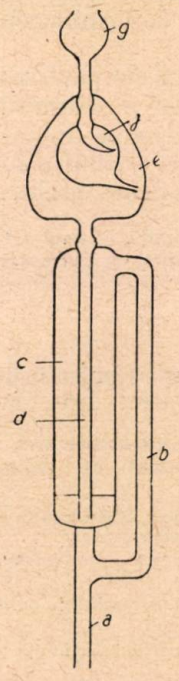
[1] *Popper E., Spahl W.*: Valorificarea minereurilor indigene de stibiu pentru scopuri farmaceutice, Bul. Soc. Acad., III, 1, 1951.
Popper E., SpahlW., Solz V., Grigorescu I., Blankenberg A.: Studiu asupra obținerii antimoniatului de sodiu, Rev. de Chimie, nr. 11/ 12, 1952.
[2] ***: Chemisches Zentralblatt, cercetat din 1932 — 1955, Metal und Erz, iulie, 1931, Berlin, (fotocopie).
Hathieu H.: Manuel d'analyse chimique qualitative, Paris, 1946
Ripan R., Popper E.: Tratat de chimie analitică calitativă, Timișoara, 1945.
Treadwell F. P.: Lehrbuch der analytischen Chemie, I, 1940, II, 1941.
Charlot G., Bester D.: Methodes modernes d'analyse quantitative minerale, Paris, 1949.
Dîmov A. M.: Analiza termică a minereurilor și metalelor, București, 1952.
Liteanu C.: Curs de chimie analitică cantitativă Cluj, 1951.
Mathieu H.: Manuel d'analyse chimique volumetrique, Paris, 1946.
Lange B.: Analyse colorimetrique, Paris, 1947.
***: Farmacopeea Romînă, ed. VI, București 1948.
Blok N. I.: Analiza chimică cantitativă, Ed. Teh. 1955.
Lialikov I. S.: Metode fizico-chimice de analiză Ed. teh. 1953.
Stepanov: Chimia judiciară.
[3] *Kolthoff M. I.*: Die Massanalyse, I, 1927, II, 1928.
Macarovici Const.: Elemente de analiză gravimetrică. Timișoara, 1944.
[4] *Busev A. I.*: Starea actuală a metodelor colorimetrice de dozare a bismutului, Rev. Uspehii Himii, XXI, 1952, Moscova.

SUPAPA CU MERCUR PENTRU MĂRIREA PRESIUNII GAZELOR PRODUSE ÎN APARATUL KIPP

Farm. C. PEROVICI

Cele mai comode surse pentru producerea gazelor inerte folosite în polarografie la îndepărtarea oxigenului din soluțiile de analizat, s-au dovedit a fi aparatele Kipp. Marea lor deficiență este constituită însă de presiunea mică pe care o dau, echivalentă unei coloane de lichid de 20—30 cm înălțime. Această deficiență este cu atît mai mare, cu cît de cele mai multe ori, gazul trebuie trecut prin 3—4 vase spălătoare, pentru a fi complet purificat. In aceste cazuri se întîmplă chiar ca presiunea să fie ineficace și gazul să nu poată ajunge pînă la vasul de analiză.

Pentru remedierea acestei deficiențe, am construit o supapă cu mercur (fig. 1) care înlocuiește supapa cu apă utilizată curent și care poate mări presiunea gazului pînă la valori cu totul suficiente pentru polarografie.



Supapă cu mercur pentru mărirea presiunii gazelor produse cu aparate Kipp.

In principiu se folosește diferența mare de densitate dintre mercur și soluțiile apoase, care face ca la o denivelare a mercurului în supapă de 10 cm, să corespundă o denivelare teoretică a lichidului apos, de 100 — 130 cm. Acest fapt dă gazului o presiune suficientă pentru a barbota prin 6—9 vase spălătoare, în care lichidele să aibă înălțimea utilă de 10 cm, ieșind din ultimul cu o presiune suficientă pentru a barbota eficace și prin soluția de analizat.

Modul de întrebuințare și detalii tehnice

Tubul inferior (*a*) al supapei se introduce în perforația unui dop de cauciuc prin intermediul căruia se montează în gîtul pîlniei aparatului Kipp. Prin tubul (*g*) se introduce mercur, pînă cînd nivelul acestuia în camera de presiune (*c*) depășește cu 2—3 mm capătul inferior al tubului (*d*). Se deschide robinetul pentru evacuarea gazelor din aparatul Kipp, lăsîndu-se gazul să iasă liber pînă cînd acidul intră în contact suficient cu materialul care trebuie atacat. (Dacă vasele de spălare sînt puse în legătură cu aparatul, este mai bine ca dopul robinetului să fie scos puțin din cămașa lui, pentru ca evacuarea gazului să nu întîmpine nici o rezistență).

Datorită dimensionării sale, supapa nu se opune coborîrii nivelului acidului în pîlnie, decît cu o presiune echivalentă cu 3—6 cm coloană de lichid, care poate fi ușor învinsă, deoarece în aparatul Kipp denivelarea este de 15—30 cm. Supapa permite deci coborîrea lichidului acid în pîlnie și înlocuirea lui cu aerul care pătrunde prin : tubul (*g*), camera (*f*) — camera (*g*) — tubul (*d*) — camera (*c*) — tubul (*b*) — tubul (*a*) — pîlnie. Se închide apoi robinetul de evacuare.

Gazul rezultat apasă pe suprafața acidului împingîndu-l înapoi în pîlnia aparatului. Aci el presează asupra aerului intrat anterior și presiunea se transmite asupra mercurului din camera (*c*), care este împins în tubul (*d*). Dacă presiunea continuă să crească, în momentul cînd nivelul mercurului din camera (*c*) a coborît foarte puțin sub nivelul capătului inferior al tubului (*d*), coloana de mercur din acesta este aruncată în camera (*o*) și aerul comprimat se destinde fiind evacuat prin camera (*f*) și tubul (*g*).

Dacă inițial s-a introdus în supapă prea puțin mercur, cedarea acesteia se produce înainte ca nivelul mercurului din tubul (*d*) să fi ajuns la punctul de joncțiune dintre tub și camera (*e*). In acest caz se mai adaugă prin tubul (*g*) cantitatea de mercur necesară.

Dacă din contra, inițial s-a introdus în supapă mai mult mercur de cît trebuie, acesta pătrunde în camera (*e*) înainte de destinderea gazului. Deoarece camera (*e*) are însă un diametru mai mare decît camera (*c*) mercurul „se revarsă" în ea fără a-și mai ridica prea mult nivelul, și deci fără a mări inutil presiunea din interiorul aparatului Kipp. O denivelare de 5—6 mm în camera (*c*) produce o denivelare de maximum 1—2 mm în camera (*e*).

In cazul cînd totuși în camera (*e*) s-a introdus prea mult mercur, se scoate supapa și excesul de mercur se scurge prin tubul (*b*).

După reglarea supapei, tubul (*g*) se astupă cu un tampon de vată pentru a împiedeca pătrunderea prafului.

Camera (*f*) are rostul de a sparge și proiecta înapoi mercurul aruncat prin tubul (*d*) în momentul destinderii gazului, împiedicînd astfel ieșirea mercurului din supapă. Tubul de scurgere al acesteia este puțin înclinat pentru ca mercurul care a pătruns eventual în ea să se poată scurge din nou în camera (*e*) evitîndu-se astfel dereglarea supapei.

După executarea operațiilor descrise mai sus, supapa este amorsată și aparatul Kipp poate fi întrebuințat. Dacă între timp, între lichidul acid și materialul care trebuie atacat s-a adunat un volum prea mare de gaz, se poate întîmpla ca aparatul să nu mai funcționeze. In acest caz, se scoate puțin dopul robinetului de evacuare pînă cînd acidul intră în contact cu materialul de atacat și aparatul reîncepe să funcționeze normal.

Avantajele pe care le prezintă această supapă sînt :

1. Dă posibilitatea să se mărească util presiunea gazelor produse în aparatul Kipp.

2. Se manevrează foarte ușor și se reglează simplu.

3. Supapa poate fi folosită în orice domeniu, nu numai în polarografie, unde gazele necesare vor fi produse cu aparate Kipp, înlocuind buteliile cu gaze comprimate a căror folosire este mult mai complicată. La nevoie supapa se poate dimensiona și pentru presiuni mai mari.

DIN COMUNICĂRILE ACADEMIEI R.P.R.

1. *Virgil Armeanu* şi *Cornelia Iancu*: O metodă foarte sensibilă pentru decelarea cuprului.
2. *Virgil Armeanu* şi *Cornelia Iancu*: O metodă pentru determinarea macro- şi microgravimetrică a cuprului.
3. *E. Angelescu, A. Dîmboviceanu, H. Roth* şi *G. Nicolau*: Influenţa acidului para-aminobenzoic asupra ritmului de dezvoltare a streptococului hemolitic.

19 martie 1956

*

Al 15-lea congres internaţional de chimie pură şi aplicată (chimie analitică) se va ţine anul acesta, între 9 şi 16 septembrie, la Lisabona. In programul lucrărilor congresului sînt prevăzute: *a*) 5 conferinţe generale, *b*) 10 conferinţe de secţie şi *c*) comunicări.

Secţiile prevăzute la congres sînt următoarele:

1. *Metode microchimice.*
2. *Metode biologice.*
3. *Metode electrice.*
4. *Metode optice*
5. *Metode radiochimice.*
6. *Complecşi organici.*
7. *Interpretarea statistică a rezultatelor.*
8. *Metode de absorbţie şi de distribuţie.*
9. *Generalităţi.*
10. *Normalizarea de diverse metode şi aplicaţii.*

CONGRESUL CHIMIŞTILOR CEHOSLOVACI

Academia slovacă de ştiinţe în colaborare cu grupa slovacă a Societăţii Cehoslovace de Chimie, organizează în zilele de 1—6 iulie a.c. tradiţionalul Congres de la Banská Stiavnica al chimiştilor cehoslovaci.

Prima zi a congresului va fi consacrată prezentării referatului general: *Progresele şi dezvoltarea industriei cehoslovace*" şi deschiderii expoziţiei „*Sticla tehnică şi utilaj de laborator*".

In zilele următoare lucrările se vor desfăşura pe secţiunile de specialitate:

1. *Tehnologie anorganică*
2. *Chimia silicaţilor*
3. *Chimia carburanţilor şi organica de bază*
4. *Chimia macromoleculară*
5. *Chimie farmaceutică şi organică*
6. *Hîrtie şi celuloză*
7. *Chimie alimentară*
8. *Chimia pielii şi a coloranţilor.*

In ultimii 10 ani întîlnirile de la Banská Stiavnica, oraş în care se află una din cele mai vechi academii miniere din Europa centrală au fost de fiecare dată prilej de fructuoase schimburi de idei în domeniul chimiei.

*

Asociaţia internaţională a fabricilor de superfosfat a ţinut la Aarhus (Danemarca) o sesiune de comunicări ştiinţifice între 20 şi 22 septembrie 1954. Cu acest prilej au fost prezentate următoarele referate:

1. *Utilizarea gipsului rezultat ca subprodus de la fabricarea acidului fosforic.*
2. *Cîteva consideraţii privind fabricarea acidului fosforic pornind de la diferiţi fosfaţi.*
3. *O soluţie modernă în problema depozitării, condiţionării ambalajului şi încărcării superfosfatului.*
4. *Cercetări privind aciditatea liberă a superfosfaţilor.*
5. *Evoluţia fluorului în cursul fabricării superfosfaţilor.*
6. *Descrierea unei uzini de acid sulfuric, cu cuptoare de prăjire rapidă prin injecţie şi turnuri Petersen.*
7. *Descrierea primei instalaţii de acid fosforic prin metoda anhidritei.*
8. *Progrese recente în determinarea acidului fosforic în îngrăşăminte.*
9. *Teoria atacului superfosfatului.*
10. *Utilizarea agenţilor activi de suprafaţă în fabricarea îngrăşămintelor.*
11. *Granularea superfosfatului şi a îngrăşămintelor compuse.*
12. *Reglarea automată în fabricarea acidului sulfuric.*
13. *Perfecţionări în fabricarea îngrăşămintelor complexe fosfoazotate.*
14. *Pierderile de fosfaţi solubili în apă în timpul granulării superfosfaţilor.*
15. *Contribuţii la controlul fabricaţiei superfosfatului.*
16. *Incercări practice privind ambalarea superfosfatului în Egipt.*

*

Al XXIX-lea Congres Internaţional de Chimie Industrială va avea loc între 18—24 noiembrie 1956 la Paris.

Referatele şi discuţiile din cadrul acestui congres se vor desfăşura în cadrul a 21 de secţiuni din care menţionăm pe cele mai interesante:

1. *Chimie analitică. Macroanaliză. Microanaliză. Echipament şi utilaje de laborator.*
2. *Instalaţii şi amenajări de uzină. Incălzire. Iluminare. Ungere. Producţia şi aplicaţiile frigului.*
3. *Ape: Tratarea apelor potabile şi a apelor industriale. Epurarea apelor reziduale.*
4. *Chimie industrială şi energie nucleară.*
5. *Produse organice industriale. Materii colorante. Produse farmaceutice minerale şi organice. Industria materialelor fotografice. Pulberi şi explozivi.*
6. *Răşini naturale şi artificiale. Mase plastice. Cauciuc şi elastomeri de sinteză.*
7. *Fibre textile naturale şi artificiale. Albirea. Vopsitoria. Imprimarea şi apretul.*
8. *Tehnologie chimică agricolă. Soluri Ingrăşăminte. Insecticide. Fungicide. Herbicide. Zootehnie.*

*

Intre 22 noiembrie şi 3 decembrie 1956 va fi deschisă la Paris expoziţia: —al 4-lea salon al chimiei, cauciucului şi maselor plastice. Exponatele vor fi repartizate pe 7 grupe, după cum urmează:

Grupa: *A materiale pentru analiză, cercetări; încercări; optică; măsură şi control; aparate regulatoare; cintare;*

Grupa *B*: *tehnologie chimică; aparataj general pentru industria chimică; aparataj şi procedee anticorosive;*

Grupa *C*: *aparataj specializat pentru industriile adiacente industriei chimice propriu-zisă;*

Grupa *D*: *materii prime, produse pure; produse chimice industriale;*

Grupa E: *industria cauciucului natural şi sintetic;*

Grupa F: *industria maselor plastice; materii prime; prelucrări; materiale pentru prelucrare.*

Grupa G: *Institute ştiinţifice şi laboratoare. Organizare, documentare — presă tehnică.*

*

Cu acelaşi prilej se organizează între 18 şi 24 noiembrie 1956 primul Congres al federaţiei europene a coroziunii, iar între 22 şi 24 noembrie 1956, conferinţa europeană de tehnologie chimică.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică recenzii din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să citească în întregime materialul recenzat, se vor adresa redacției indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie Anorganică

TOPIREA ȘI RAFINAREA PLUMBULUI. Noile perfecționări în procesul de topire a șarjelor de plumb sînt următoarele:

1. Fabricarea acidului sulfuric din gazele de la topire.
2. Topirea cu suflare (în faza experimentală).
3. Utilizarea unor mașini largi de 3,05 m.
4. Prăjirea cu aglomerare.

Se indică pe scurt procesele de prăjire, topire și rafinare a plumbului într-una din fabricile din Australia: prăjire manuală; prăjire în două etape; captarea prafului într-o cameră cu despărțituri. Aglomeratul conține 50—52% plumb. La 100 t plumb se obțin 150—165 t zgură. Punctul de topire al zgurii este de 1150°C, densitatea este de 3.35—3.60. Compoziția aproximativă a zgurii (în %): Pb 1—2; FeO 30—33; CaO 15—18; ZnO 11,5—13,5; Al_2O_3 6,2—8,2; MgO 3—4,5; reziduu insolubil 22—23,5.

Extracția plumbului este aproximativ de 96%. Praful este separat din gazele ce ies din cuptoare în filtre cu saci. Rafinarea cuprinde decuprarea prin licvație, suflarea cu abur la 650°C pentru îndepărtarea cantităților mici de Sb. Dacă cantitățile de Sb sînt mai mari, atunci suflarea se efectuează în prezența unei cantități limitate de sodă caustică. Apoi se procedează la desulfurare cu ajutorul zincului, iar dezincarea se face prin suflare cu abur în prezența varului sau a sodei caustice. După aceste prelucrări, se toarnă plumbul. Pojghița de argint se prelucrează în mod obișnuit.

06—1—053

PROCESUL DE RECUPERARE A ZINCULUI IN STRAT FLUIDIZAT. Se descrie un proces de reducere a compușilor oxigenați de zinc, fin măcinați, conținînd oxizi de fier într-o cantitate suficientă pentru a atribui materialului capacitatea de a se aglomera la temperatura de reducere, capacitate care constă în realizarea unui strat fluidizat dintr-un diluant fin măcinat, cu temperatură de topire înaltă, în care se introduce materialul ce urmează a fi redus și reducătorul (cărbunele). Reducerea se realizează la 870 ... 1260°C, menținînd constantă compoziția stratului fluidizat compus în cea mai mare parte din diluant. Bucățile de material aglomerat care se formează în timpul procesului de reducere, conținînd fier, cad la partea inferioară a aparatului și sînt îndepărtate. Zincul se captează din gaze, care se degajă în timpul procesului. Ca o variantă a procesului se propune realizarea unui strat fluidizat de diluant în două zone legate între ele; într-una din ele se introduce materialul ce urmează a fi redus, și în această zonă are loc reducerea, iar în cealaltă zonă are loc arderea combustibilului în contact direct cu diluantul, pentru încălzirea acestuia din urmă la cel puțin 65°C, peste temperatura de reducere. Se menține o circulație continuă a diluantului între zone, pentru asigurarea temperaturii necesare în zona de diluare.

06—1—054

PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU PURIFICAREA SĂRII COMUNE ȘI A ALTOR SUBSTANȚE SOLUBILE. In prima zonă a aparatului se trece prin sarea impurificată o soluție nesaturată de sare la o presiune superioară presiunii atmosferice și la 115 ... 140°C. Soluția saturată formată este coborîtă pînă la presiunea atmosferică; în acest timp se evaporă o parte din apă, temperatura soluției scade la 108°C și are loc cristalizarea sării pure, care este separată. Soluția mumă este comprimată pînă la presiunea inițială. Vaporii de apă degajați se condensează și se unesc cu soluția mumă, care este apoi încălzită și se introduce în prima zonă pentru dizolvarea sării impurificate. Instalația este un sistem închis, compus dintr-un evaporator, un preîncălzitor, un saturator, compresoare pentru abur și soluția mumă, instalație pentru colectarea cristalelor de NaCl în aparatul de evaporare, un dispozitiv pentru micșorarea presiunii lichidului care circulă din saturator în evaporator și un colector pentru reziduurile de sare impurificată.

06—1—055

PROCEDEU DE PRELUCRARE A PIRITEI CUPRIFERE S-a brevetat un procedeu de prelucrare a piritei cuprifere constînd în următoarele:

Se distilă în prealabil într-un cuptor închis atomii de sulf slab legați, într-un curent de gaz inert, de exemplu SO_2. Acest gaz circulă într-un circuit închis la o temperatură de ~ 900°C. Din reziduul poros se extrage cu H_2SO_4 diluat (~ 5%) la temperartură ambiantă sau sub încălzire pînă la ~ 90°C, pentru trecerea celei mai mari părți de Fe în $FeSO_4$ și obținerea de H_2S. Din reziduul nămolos de extracție, cuprul se separă pe cale piro-sau hidrometalurgică (sau pe cale hidrometalurgică + flotație). Soluția de $FeSO_4$ este supusă la electroliză în băi cu diafragme, pentru obținerea Fe electrolitic, O_2 și H_2SO_4. Acesta din urmă este reintrodus în circuit pentru operația de extracție. In curentul de O_2, obținut la electroliză, sau în curentul de aer, H_2S este oxidat parțial. Restul de H_2S este amestecat cu SO_2 în proporție de 2 : 1 și în prezența unui catalizator (de exemplu Al_2O_3 activat) are loc reacția:

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$$

cu obținerea de sulf în stare lichidă și H_2O sub formă de vapori, Acest proces poate fi efectuat la presiune, utilizînd aburul obținut pentru punerea în funcțiune a pompelor pentru suflarea gazelor. O parte de O_2 din băile electrolitice poate fi utilizată pentru prăjirea reziduului de la extracție, în cazul prelucrării hidrometalurgice a acestuia.

06—1—056

FOLOSIREA MOLIBDENULUI IN AGRICULTURA. Noile cercetări au stabilit că prezența urmelor de compuși de molibden are o importanță vitală pentru creșterea multor plante. Compușii molibdenului catalizează fixarea azotului într-o formă care poate fi folosită apoi la sinteza a substanțelor proteice.

Prin aplicarea unei cantități de cîteva grame de compuși de molibden pe acru de pămînt se pot obține recolte foarte

mari, de exemplu, 3—4 t de trifoi. Folosirea molibdenului ca îngrăşământ are o importanţă deosebită la plante furajere.

06—1—057

MICA SINTETICĂ. Deoarece, mica este o materie primă importantă în industria electrotehnică şi electronică, s-a elaborat un nou procedeu pentru obţinerea acestui produs. Produsul sintetic rezistă la temperaturi de 800 . . . 1000°C faţă de 5 . . . 600°C la care rezistă produsul natural. Sinteza are loc prin topirea într-un furnal electric a cantităţilor stoechiometrice de oxid de magneziu, oxid de aluminiu, bioxid de siliciu, silicofluorură de potasiu şi feldspat potasic, la temperatura de cca 1100°C. Reacţia are loc în şarja de circa 20t. Furnalul electric este construit din oţel şi este prevăzut cu electrozi de grafit. Topirea durează circa 80 ore, iar răcirea 7—12 zile. In mijlocul masei se găseşte mica cristalizată. Pînă în prezent s-au putut obţine cristale avînd o suprafaţă de circa 50 cm^2 şi o grosime de circa 1,6 mm.

06—1—058

OBŢINEREA HIDRAZINEI ANHIDRE Prin introducerea clorului gazos uscat într-un exces mare de amoniac gazos anhidru, se formează cloramina anhidră. Amoniacul nereacţionat se elimină din amestec, iar cloramina obţinută se introduce într-un exces mare de amoniac lichid. Se formează hidrazină anhidră dizolvată în amoniac.

06—1—059

OBŢINEREA DIRECTA A UNUI INGRAŞAMINT MIXT DIN MINEREU. Prin tratarea directă a minereului de fosfat se poate obţine direct un produs liber de fluor şi foarte puţin higroscopic. Se dizolvă într-un vas minereul, în acid azotic 30—45 %, amestecul se filtrează sau se centrifughează pentru eliminarea substanţelor insolubile. Pentru eliminarea fluorului, acesta se precipită printr-un adaos de clorură de potasiu, sub formă de silicofluorură de potasiu. Se filtrează din nou şi se neutralizează cu amoniac anhidru pînă la un $pH = 7$.

Ionul de fosfat este complet solubil în citrat. Silicofluorura de potasiu, care se obţine ca produs secundar este recuperată şi folosită pentru diverse scopuri industriale.

06—1—060

FABRICAREA URANIULUI. Fazele principale ale obţinerii uraniului din minereuri care conţin vanadiu pe lîngă uraniu, sînt :

— cîntărirea, luarea mostrelor şi stocarea minereurilor ;

— măcinarea minereurilor pînă la o fineţe sub zece ochiuri ;

— prăjire clorurantă la 825...840°C ;

— tratarea minereului prăjit cu o soluţie fierbinte de carbonat şi bicarbonat de sodiu ;

— măcinarea la o fineţe de sub 100 ochiuri (cel puţin 60 % avînd această fineţe) ;

— agitarea, spălarea şi clarificarea ;

— precipitarea uraniului sub formă de vanadat de uranil-sodiu, filtrarea precipitatului, topirea şi leşierea cu apă ;

— precipitarea vanadiului din filtrat ;

— rafinarea vanadiului prin spălare şi fuzionare.

Avînd în vedere că, uzina prelucrează mai multe feluri de minereuri, cu conţinuturi diverse în uraniu şi vanadiu proporţia la prelucrare între vanadiu şi uraniu se menţine constantă la 10 :1 pe baza analizelor executate incontinuu.

Minereul brut intră din rezervorul de alimentare într-un concasor şi apoi în caz de nevoie, se usucă într-un uscător rotativ şi trece printr-o sită vibratorie. Praful este colectat cu ajutorul rotocicloanelor. Colectarea prafului are o mare importanţă, nu numai din punct de vedere al protecţiei muncii, dar şi din cauză că, compuşii de uraniu au tendinţa de a se acumula în particule mai fine.

Minereul măcinat este transportat cu ajutorul benzilor de transport în trei silozuri. Minereul care este transportat de la silozuri spre fabricaţie este cîntărit automat şi apoi se trimite cu ajutorul elevatoarelor cu cupe la cuptorul de prăjire de tip Skinner. Din materialul transportat se ia cu ajutorul unui aparat automat de luat probe Geary-Jennings la fiecare 13 minute cîte o mostră. In mostră se determină conţinutul în U_3O_8, V_2O_5 şi $CaCO_3$.

La minereul care intră în cuptorul de prăjire se adaugă circa 8% clorură de sodiu. Cuptorul are opt etaje şi temperatura se urcă de la 100°C în primul etaj pînă la 825...850°C în ultimul etaj. Minereul parcurge toate etajele în circa 55 minute. Temperatura se înregistrează în mod automat.

Minereul calcinat se introduce într-o soluţie fierbinte de carbonat de sodiu 5 %, se spală, se trece prin site şise macină într-o moară cu bile la o fineţe de sub 100 de ochiuri (cel puţin 60 %). Prin tratarea minereului prăjit cu soluţie fierbinte de carbonat de sodiu, circa 55—65 % din conţinutul în uraniu şi vanadiu, se extrage. Apoi, urmează o nouă celşiere, într-un vas de agitare prin introducere de abur viu, unde se extrage o nouă cantitate de circa 20 % uraniu şi vanadiu. Pasta rezultată la leşiere se decantează şi lichidul bogat în uraniu şi vanadiu se pompează după limpezire în rezervoare. Pasta rămasă se supune mai departe leşierii şi decantării în contracurent prin recircularea leşiilor obţinute, care servesc în mai multe rînduri, la leşieri şi spălări.

Soluţiile bogate în uraniu sînt trimise din rezervoare la precipitare. Aceste soluţii se măsoară cu ajutorul vizoarelor. Măsurarea lor cu fluometrul nu a dat rezultate bune din cauza variaţiilor în temperatură şi concentraţie.

Precipitarea are loc prin adăugarea acidului sulfuric exact calculat. Se precipită vanadat de uranil-sodiu sub formă de carnotit artificial, denumit în fabrică „turtă galbenă". In caz de nevoie se mai adaugă acid şi în orice caz, pentru completarea oxidării, cantităţi mici de clorat de sodiu ; pH-ul optim este de 6,0

Turta galbenă se filtrează prin prese filtre din lemn. Deoarece conţine circa 75 % apă ea trebuie să fie uscată cu ajutorul aerului cald.

Filtratul conţine cea mai mare parte a vanadiului care se precipită prin adăugarea sulfatului de amoniu şi a unei noi cantităţi de acid, pînă la $pH = 3,5$. Precipitatul, aşa numita „turtă roşie" constă din metavanadat de sodiu. Acesta se filtrcază, se spală şi se introduce în stare umedă (cu circa 75—80 % umiditate) într-un cuptor, unde se topeşte în prezenţa unui exces de aer la 900°C. Pentoxidul de vanadiu rezultat se stropeşte pe o bandă de oţel răcită cu apă, în vederea obţinerii V_2O_5 în solzi.

In vederea prelucrării „turtei galbene" (vanadat de uranil-sodiu), aceasta se amestecă cu clorură de sodiu, carbonat de sodiu şi rumeguş şi apoi se topeşte la 900°C într-un cuptor cu flacără. După terminarea operaţiei, masa topită se toarnă în tăvi. După răcire, topitura se sparge manual şi se introduce într-un vas de agitare, unde se elimină prin leşiere vanadiul care este prezent sub forma unui compus solubil în apă. Celelalte impurităţi sînt, de asemenea, eliminate. Pasta obţinută se pompează din vasul de agitare într-o presă filtru. Primul lichid de filtrare, aşa numitul „lichid negru" conţine cantităţi apreciabile de vanadiu şi cantităţi mici de uraniu. Acesta se recircnlă la precipitarea turtei galbene, pentru a evita pierderile. Lichidele de spălare sînt, de asemenea, recirculate pentru alte spălări.

Turta rezultată de la presa-filtru, care conţine uraniul, se spală cu apă fierbinte, se suflă cu vapori de apă şi se usucă. Această masă care constă din U_3O_8, se trimite apoi mai departe la prelucrare pentru obţinerea uraniului metalic sau a compuşilor de uraniu.

06—1—061

GRANULAREA INGRAŞAMINTELOR MIXTE PRIN AGLOMERARE. La granularea îngrăşămintelor mixte se întrebuinţează două procedee speciale şi anume : metoda în pastă şi metoda uscată. Primul procedeu se execută în modul următor : se formează întîi o pastă apoasă cu ingredienţi şi apoi se aglomerează această pastă prin adăugarea ingredienţilor solizi

sub agitare continuă. La metoda uscată, amestecul de componenţi uscaţi se aglomerează prin adăugarea unui lichid, de asemenea, sub agitare continuă.

Factorii care influenţează aglomerarea particulelor umezite, sînt: gradul de fineţe al particulelor, plasticitatea, solubilitatea şi reactivitatea chimică.

O modificare a metodei de granulare prin pastificare constă în tratarea compuşilor solizi cu amoniac şi apă suficientă, pentru a putea forma o pastă subţire. Etapele principale ale acestei metode sînt: amestecarea, amonizarea, aglomerarea, uscarea în caz de nevoie şi răcirea. Produsul finit constă din particule avînd dimensiuni de 0,8 — 3,1 mm.

Tratarea superfosfatului şi a amestecurilor care conţin superfosfaţi cu soluţii de amoniac este totodată şi o neutralizare. Pentru amonizare se întrebuinţează amoniac anhidru şi soluţii de săruri de amoniu, ca de exemplu azotat de amoniu. O compoziţie tipică de soluţie de amonizare constă de exemplu, din 21,7% amoniac, 65% azotat de amoniu şi 13,3% apă.

In condiţii favorabile un superfosfat obişnuit poate să reţină pînă la circa 2 600 g amoniac pe o unitate de P_2O_5 (circa 9 kg) faţă de circa 1 700 g la superfosfat triplu. Produsul primar de reacţie între superfosfaţi şi amoniac este fosfatul dicalcic şi fosfatul monoamoniacal. Dacă superfosfatul absoarbe mai mult de circa 1 000 g pe unitate de P_2O_5, produsele primare şi amoniacul în exces reacţionează cu sulfatul de calciu prin formarea fosfaţilor mai bazici şi a sulfatului de amoniu:

$$NH_4H_2PO_4 + CaSO_4 + NH_3 \rightarrow CaHPO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

$$2\,CaHPO_4 + CaSO_4 + 2\,NH_3 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

In mod practic şi în anumite limite, absorbţia amoniacului este mult uşurată prin creşterea conţinutului de umiditate în amestec. Pe de altă parte, absorbţia descreşte paralel cu creşterea dimensiunii particulelor de superfosfat, din care cauză, amonizarea trebuie să fie executată înaintea aglomerării. In vederea obţinerii rezultatelor ireproşabile materiile prime solide, trebuie să fie măcinate la o fineţe de 10 ochiuri sau chiar sub această dimensiune. Reacţia de amonizare este puternic exotermă. Creşterea temperaturii ΔT poate fi uşor determinată prin utilizarea formulei: $\Delta T = H/MC$, unde H este căldura degajată prin reacţia chimică, M este masa amestecului amonizat, iar C înseamnă capacitatea termică a produsului.

Prin condiţii fizice adecvate, conţinutul în umiditate al produsului finit se poate reduce pînă la, sau sub 2,5%, deci va avea de multe ori o umiditate mai redusă decît materiile prime utilizate. Este foarte important controlul conţinutului în umiditate a materiilor prime, deoarece, de multe ori, acest conţinut depăşeşte valoarea critică admisibilă pentru aglomerare. Un exces de numai 1% de umiditate, poate să cauzeze formarea granulelor prea mari, iar cu un exces mai mare se formează o pastă care trebuie să fie uscată, în vederea granulării.

Pentru executarea încercărilor de aglomerare, se întrebuinţează un cilindru rotativ, avînd o capacitate de circa 12 l. Din relaţia temperaturii şi a conţinutului în umiditate se poate calcula temperatura reacţiei şi cantitatea de apă care urmează să fie evaporată în cursul reacţiei.

Pentru aglomerarea îngrăşămintelor mixte se întrebuinţează diverse tipuri de aparate, ca de exemplu, vase de amestecare, cilindri rotativi, mori, etc.

06—1—062

Chimie Organică

SULFONAREA CU TRIOXID DE SULF Metoda de sulfonare cu SO_3 a fost utilizată la sulfonarea dodecilbenzenului. Studiile s-au făcut în laborator şi în pilot.

SO_3 este obţinut prin vaporizarea SO_3-ului stabilizat „sulfan". Acest produs este constituit din 99% SO_3 cu mici cantităţi de acid sulfuric şi cu un agent de stabilizare.

Aparatul folosit pentru sulfonare în pilot este compus dintr-un reactor de sulfonare, un vaporizator, o pompă de recirculare şi un schimbător de căldură. Vaporizatorul pentru SO_3 este constituit dintr-un uscător de aer cu silicagel, aparate de control pentru presiune şi un vaporizator cu încălzire electrică. Aerul care este utilizat ca diluant pentru SO_3 este trecut printr-un separator de umiditate, apoi printr-un reductor de presiue şi printr-un rotametru. Aerul se uneşte cu curentul de SO_3 înainte de a intra în sulfonator. Curentul de aer — SO_3 este introdus în sulfonator printr-un inel de oţel găurit, aşezat în jurul agitatorului. Materialul din sulfonator este circulat cu o pompă de oţel, printr-un schimbător de căldură. Ţevile de circulaţie pentru SO_3 sînt din oţel curat.

Sulfonarea se începe de la 46 ... 52°C, iar după cîteva minute de reacţie, se urcă la 55 ... 60°C. După sulfonare, acidul sulfuric este neutralizat cu soluţie de hidroxid de sodiu 3% la temperatura de maximum 30°C. Pasta de sulfonat rezultată este extrasă cu hexan, utilizind în total 5 cm_3/g produs. Emulsia care se formează în timpul extracţiei se spală cu NaCl şi apoi pasta de sulfonat este neutralizată cu soluţie de NaOH 10%.

Solventul este îndepărtat prin distilare; pentru îndepărtarea solventului rezidual, se distilă sulfonatul în vacuum, deoarece produsul se descompune la încălzire peste 155°C.

Acest procedeu de sulfonare cu SO_3 prezintă următoarele avantaje:

— Eliminarea stocajului şi manipulării de acid sulfuric.
— Micşorarea duratei de sulfonare cu 60%.
— Gabaritul instalaţiei mic.

Dezavantajul acestui procedeu este necesitatea aparaturii de vaporizare şi aparaturii pentru realizarea transferului de căldură.

06—1—063

OXIDAREA HIDROCARBURILOR OLEFINICE CU SĂRURILE DE COBALT. Sulfatul de cobalt oxidează mulţi compuşi organici în soluţii acide. Prin măsurarea cinetică a reacţiei s-a ajuns la concluzia că reacţia de pornire constă dintr-o transmisiune a unui electron între ionii de cobalt şi compusul organic, cu formarea simultană a unui radical organic liber.

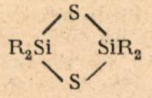
In acest sens are loc atacul direct al ionului de cobalt asupra legăturii duble conform ecuaţiei:

$$R \cdot CH = CH_2 + Co^{2+} \rightarrow R\dot{C}H\text{-}\overset{+}{C}H_2 + Co^{3+}$$

Reacţiile secundare care urmează sînt numeroase şi ele înlesnesc prin reacţia ionului de carbonil cu apa, formarea compuşilor hidroxilici şi oxidarea acestor compuşi cu ajutorul ionilor de cobalt, aldehide, cetone, acizi şi cantităţi mici de diene.

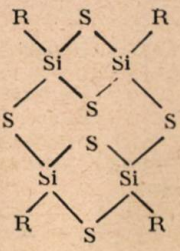
06—2—055

PREPARAREA ŞI PROPRIETĂŢILE POLISILTIANELOR Polisiltianele sînt homologii siliconilor în care atomii de oxigen sînt înlocuiţi cu atomi de sulf. Primele combinaţii de acest tip, hexaalchildisiltiane $(R_3Si)_2S$ au fost preparate în anul 1950. Aceşti compuşi au o tendinţă foarte accentuată de ciclizare şi pînă în prezent nu s-a reuşit obţinerea produselor macromoleculare de acest tip. Siltianele pot fi obţinute în modul cel mai simplu prin tiohidroliza alchilhalogensilanelor, în prezenţa unor baze terţiare. Pornind de la compuşi dialchilhalogensilanici, R_2SiCl_2 se obţine drept produsul cel mai stabil un compus ciclic dimer cu structura analoagă compuşilor sulfohalogenici ai siliciului:



Trihalogensilanele alchilate nu pot forma reţele spaţiale tridimensionale comparabile cu polisescvisiloxane, ci nişte

compuşi cristalini, solubili în hidrocarburile aromatice, care reprezintă din punct de vedere chimic tetraalchil-triciclotetrasiltiane avînd următoarea structură chimică :



şi formula brută $[(RSi)_2 S_3]_2$. Au fost preparaţi compuşi unde R = grupa metilică, etilică şi *n*-propilică, cu puncte de fierbere 275°, 140°, respectiv 86°C.

06—2—056

FLUORURAREA HIDROCARBURILOR IN FAZĂ GAZOASĂ CU AJUTORUL FLORURII DE MANGAN Fluorurarea blîndă a hidrocarburilor alifatice în fază gazoasă permite obţinerea directă a hidrocarburilor parţial fluorurate. Compoziţia produselor de reacţie depinde de diverşi factori. La fluorurarea hidrocarburilor aromatice se obţin produse cu o densitate mai mică, cu o viscozitate mai mare şi cu puncte de fierbere mai ridicate decît cele obţinute prin fluorurare cu florură de cobalt.

Această diferenţă se explică prin faptul că la fluorurare cu fluorură de mangan se formează şi compuşi nesaturaţi care apoi se polimerizează. Se pare că această ipoteză este justă, deoarece la fluorurarea benzenului cu MnF_3 dintre produsele de reacţie se pot izola ciclohexene polifluorurate pe lîngă produse dimerizate. Prin oxidarea ciclohexenelor polifluorurate se obţine acidul heptfluoradipic cu randamente foarte bune, iar produsele dimerizate dau acid tetrafluorsuccinic.

06—2—057

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA CLOROFORMULUI Cloroformul se obţine prin clorurarea acetonei în soluţiei apoasă în prezenţa $Ca(OH)_2$. Intr-un aparat de oţel de 35 l se încarcă 15 l apă şi 4,8 kg $Ca(OH)_2$ de 95 % şi apoi se barbotează Cl_2. Printr-o conductă care ajunge la fundul aparatului se introduc încet 1,162 kg acetonă ; temperatura se ridică pînă la 55 ... 57°C şi se distilă cloroformul format. După terminarea adăugării acetonei, amestecul de reacţie este menţinut la această temperatură încă 3 ore ; apoi este încălzit încet pînă la 90°C (pînă la încetarea distilării cloroformului). Vaporii de cloroform se condensează cu soluţie slab alcalină şi apoi cu acid sulfuric concentrat. Se obţin 2,205 kg cloroform brut, randamentul fiind de 91,2 %. După rectificare, randamentul în cloroform pur este de 84 % (p.f. 61°C). La rectificare se observă o spumare foarte redusă.

06—2—058

CONDIŢIILE OPTIME ALE SINTEZEI ETERULUI METILIC AL β-NAFTOLULUI Se recomandă următoarele condiţii optime de obţinere a eterului metilic al β-naftolului : 25 g β-naftol, 25 g CH_3OH (d_{15} = 0,774) şi 10 g H_2SO_4 (d= 1,841) se încălzesc treptat timp de 5 — 7 ore la 125°C menţinîndu-se temperatura timp de o oră. Apoi masa de reacţie este turnată în apă. Punctul de topire al eterului obţinut este de 70,5 ... 71°C.

06—2—059

FABRICAREA HEXACLORCICLOHEXANULUI Se dizolvă clor într-o soluţie de 2 — 15 % hexaclorciclohexan în benzen, în asemenea proporţie ca să se formeze o soluţie de 15-28 % (în greutate) hexaclorciclohexan în benzen. Această soluţie nu conţine hexaclorciclohexan solid în suspensie. Soluţia este pusă în contact intim cu o soluţie caustică apoasă de 3 % prin centrifugare şi cea mai mare parte a soluţiei apoase este decantată. Particulele emulsionate de soluţia apoasă sînt decantate şi îndepărtate, iar benzenul este distilat. După aceea, hexaclorciclohexanul este topit la 160 ... 215°C, topitura este răcită şi lăsată să se solidifice.

06—2—060

FLUOR ŞI CARBON Se descrie un procedeu electrolitic de obţinere a compuşilor organici fluoruraţi, prin trecerea curentului printr-un amestec de substanţe organice, în prezenţa acidului fluorhidric anhidru lichid. La anod se obţine o substanţă organică fluorurată în stare lichidă sau gazoasă. Drept anod se utilizează plăci de nichel, iar drept catod, plăci de fier. Intensitatea curentului se ia de 10 000 A la 5 V, temperatura se ia de 20°C la presiunea atmosferică. Drept substanţe iniţiale se pot utiliza aproape toţi compuşii organici : acizi, anhidride, hidrocarburi, alcooli, eteri şi esteri, aldehide, cetone, amine, nitrili şi amide. Cele mai importante substanţe organice fluorurate sînt : acidul trifluoracetic, acidul heptafluorbutiric, acidul perfluorsuccinic, acidul perfluoradipic şi derivaţii lor, perfluorbutanul, perfluortripropilamina şi eterul perfluordietilic.

Masa plastică teflon este rezistentă la coroziune şi se utilizează pentru obţinerea de fibre sintetice (ţesăturile din teflon sînt neşifonabile şi neinflamabile) şi în industria de conserve.

Feniltrifluoracetona este utilizată în instalaţi.le nucleare pentru separarea metalelor din seria pămînturilor rare.

Perfluoracizii posedă o tensiune superficială joasă, în special acidul perfluorcaprilic se utilizează drept substanţă tensiocativă.

Compuşii puternic fluoruraţi (triperfluorbutilamina, eterul diperfluorhexilic) sînt rezistenţi la coroziune, neinflamabili, au o constantă dielectrică mică şi o temperatură de fierbere de peste 500°C.

Acidul trifluoracetic nu posedă proprietăţi oxidante şi formează cu metalele săruri solubile în apă.

Trifluoracetatul de polivinil intră în compoziţia lacurilor, politurilor şi adezivilor pentru aliaje, metale şi sticlă.

In coloranţii azoici, pentru celuloză, lînă, mătase şi nylon se introduce grupa trifluoracetamidică în vederea îmbunătăţirii rezistenţei la lumină.

Derivaţii polifluoretilenei se utilizează la construcţia avioanelor pentru electroizolare ; fluordinitrobenzenul se utilizează pentru impregnarea lemnului ; clorfluorpentanul se utilizează ca adaos la lichide hidraulice.

Din teflon şi alte produse asemănătoare se fac ambalaje elastice la temperaturi joase şi rezistente la solvenţi. Preţul încă ridicat al acestor produse limitează utilizarea lor largă în diverse sectoare industriale.

06—2—061

DEHIDROGENAREA ALCOOLILOR SECUNDARI ÎN FAZĂ LICHIDĂ Dehidrogenarea alcoolilor secundari în vederea producerii cetonelor corespunzătoare a fost obiectul unor studii şi realizări industriale.

Reacţia se realizează în general în fază gazoasă la temperaturi de 400 ... 450°C pe catalizator de oxid de zinc. Aceste condiţii sînt impuse de legile termodinamice care cer utilizarea unor temperaturi înalte în vederea atingerii unui echilibru favorabil reacţiei. Această cerinţă termodinamică poate fi modificată deplasînd echilibrul prin eliminarea unuia din produsele de reacţie (hidrogenul). Pentru ca eliminarea hidrogenului să aibă loc aproape automat, se operează în fază lichidă. Studiile de laborator au arătat că în aceste condiţii dificultatea era datorită cineticei de reacţie. Acest studiu a pus în evidenţă blocarea reacţiei prin celălalt produs, adică cetona formată, permiţînd determinarea legii căreia i se supune această blocare ; s-au putut stabili parametrii de care depind şi variaţiile lor în funcţie de temperatură şi diverse cupluri de alcooli secundari-cetonă, posibile. Pornind de la acest studiu s-a pus la punct un procedeu industrial de dehidrogenare a alcoolilor secundari, aplicabil în principiu la fabricarea oricărei cetone. După acest procedeu se lucrează în

fază lichidă la o temperatură de 150°C. Procedeul nu dă loc la reacţii secundare şi permite obţinerea unui randament practic de 100%.

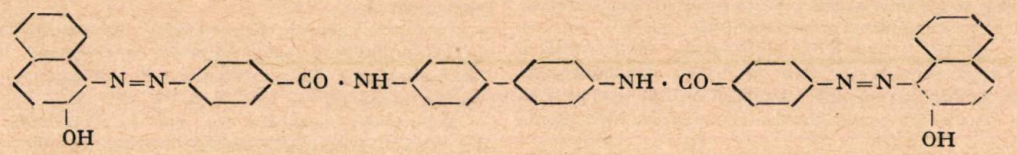
Alte perfecţionări sînt: reducerea personalului de fabricaţie, securitatea funcţionării, consum redus de energie mecanică şi calorică.

Un aparat semiindustrial de fabricare continuă a cetonei funcţionează actualmente la Institutul francez al petrolului. El a permis să se confirme concluziile studiului de laborator şi avantajele menţionate. In acest fel se asigură exploatarea la scară industrială.

06—2—062

O NOUĂ CLASĂ DE PIGMENŢI ORGANICI. A fost elaborată o metodă de fabricare a unei noi clase de pigmenţi azoici care nu conţin în molecula lor grupe acide sau bazice. Metoda are două faze şi anume: cuplarea şi condensarea. Se procedează în modul următor: se diazotează în prealabil un compus aminic care apoi se cuplează cu un acid organic, cu o grupă carboxilică liberă (acid aceto-acetic, acid benzoic). Ulterior grupa carboxilică se transformă în clorura acidului care se condensează cu o diamină. Condensarea are loc în solvenţi organici, ca de exemplu: clorbenzen, la temperatură de 140...150°C.

Doarece pigmentul nu se dizolvă de loc în solvenţi organici, el se precipită în momentul formării şi poate fi separat şi spălat cu solventul fierbinte. Un produs tipic obţinut după noua metodă, este pigmentul cu denumirea comercială „portocaliu-cromoftal" avînd următoarea structură chimică.

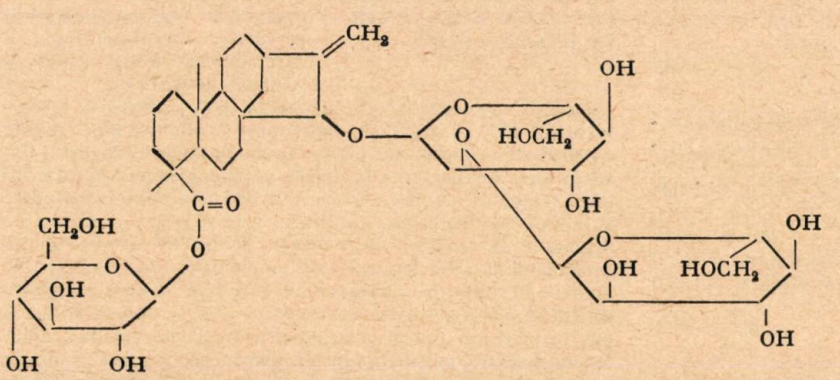


Aceşti pigmenţi sînt foarte rezistenţi la temperaturi mai ridicate, motiv pentru care ei pot fi folosiţi în industria maselor plastice. Ei nu se schimbă la vulcanizare, sînt rezistenţi la lumină şi la alcali, avînd o putere de acoperire bună; pot fi folosiţi, de asemenea, la fabricarea lacurilor de silicon cu temperaturi de ardere pînă la 350°C.

06—2—063

STEVIOSIDA, UN NOU COMPUS CHIMIC Steviosida este un nou compus chimic care este de 300 de ori mai dulce decît zahărul.

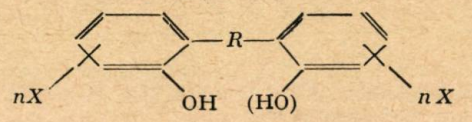
Acest compus a fost găsit în frunzele unei plante exotice, Stevia Rebandiana Butoni, şi este din punct de vedere chimic o glicozidă cu o structură neobişnuită:



Este de remarcat că grupa carboxilică a agliconului cu tot impedimentul steric este esterificată cu o glucopiranoză, o constelaţie care nu a fost întîlnită pînă în prezent în natură. Este, de asemenea, rar întîlnit nucleu ciclopentanic ataşat la scheletul perhidrofenantrenic în poziţia 1, 3 şi nu 1, 2 aşa cum este cazul compuşilor steroizi.

06—2—064

DEZINFECTANŢI FENOLICI CU MAI MULTE NUCLEE BENZENICE HALOGENATE Fenolii simpli au fost înlocuiţi într-o mare măsură de fenolii halogenaţi cu două nuclee benzenice, care se utilizează ca dezinfectanţi. Formula de mai jos arată constituţia chimică generală a produselor celor mai eficace de acest gen:



unde: X = Cl, Br, sau un radical alchilic;

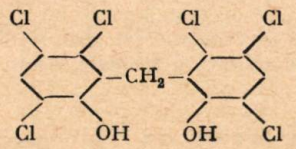
$$R = -CH_2-,\ -S-,\ -O-,\ -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-,\ -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-,$$

$$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-,\ -\overset{\overset{H}{|}}{C}=N-$$

$n = 1 - 4$.

Aceste substanţe sînt întrebuinţate în cosmetică, pentru fabricarea diverselor săpunuri şi dezinfectante.

Prin halogenarea fenolilor simpli s-a putut obţine o mărire a puterii de dezinfectare, însă un progres adevărat a fost realizat numai prin dublarea moleculei fenolice. Astfel s-a putut obţine pe lîngă o activitate mărită, dispariţia mirosului penetrant caracteristic, care a împiedecat folosirea generală a fenolilor halogenaţi. Primele produse de acest gen au fost derivaţii dioxi-difenilmetanului cu grupe fenolice în poziţia para faţă de puntea metilenică. Aceşti produşi se obţin prin condensarea fenolilor cu formaldehidă în mediu acid. Dacă poziţia para este ocupată de un alt substituent la fenoli, actunci la condensare se formează compuşi cu punţi metilenice în poziţie orto faţă de grupa fenolică. Aceste produse sînt foarte eficace şi cele mai multe de acest fel utilizate actualmente ca dezinfenctanţi, aparţin acestei categorii. Produsul hexaclorurat:



opreşte dezvoltarea microorganismului Stafilococus Aureus la o diluţie de 1:1 700 000, iar a bacteriului Coli, la 1 : 51 000.

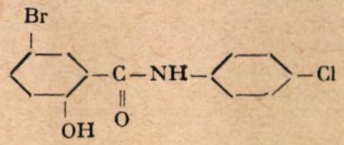
Multe produse de acest tip pot fi folosite contra dăunătorilor.

Prin înlocuirea punţii metilenice cu un oxigen, se obţin eterii dioxidifenilici. Şi aci, compuşii cu grupe fenolice în poziţia orto faţă de oxigenul eteric sînt cei mai eficaci. Compuşi analogi, sulfuraţi, dioxidifenilsulfidele, au, de asemenea, proprietăţi dezinfectante puternice. Astfel, 2,2-dioxi-3,3' 5,5'— tetraclor difenilsulfură opreşte complet dezvoltarea stafilococilor la o diluţie de 1:1 100 000.

Derivaţii halogenaţi ai salicilului şi ale calconelor sînt

mai puţin activi decît compuşii menţionaţi mai sus. In schimb derivaţii halogenaţi ai anilidei acidului salicilic şi ai salicilaldehidei sînt substanţe foarte eficace.

Anilidele se obţin fie prin încălzirea clorurilor acidului salicic cu anilinele şi triclorură de fosfor în toluen fierbinte, fie prin halogenarea anilidei acidului salicilic. Compuşii cei mai activi din această grupă sînt 5—brom—4'—clor-salicil anilidă:



care împiedică dezvoltarea streptococilor la o diluţie de numai 1 :8 — 10 milioane, precum şi derivaţii 5—clor—2'—clor şi 5—brom—2'—brom eficaci la diluţie de 1 :500 000 — 1 000 000.

Activitatea fenolilor halogenaţi binucleari a fost încercată, de asemenea, şi faţă de mucegaiuri şi ciuperci patogene, găsindu-se valori bune. Derivaţii halogenaţi ai salicilanilidei şi a dioxidifenilsulfidei sînt mai activi decît cei ai dioxidifenilmetanului.

Toţi compuşii examinaţi pierd foarte mult din activitate în prezenţa substanţelor proteice.

Soluţiile acestor dezinfectanţi nu-şi pierd activitatea în prezenţa săpunului, însă şi-o reduc foarte mult dacă se adaugă la soluţie compuşi capilari activi neionogeni.

06—2—065

ALCOOLI DIN ETILENĂ ŞI PROPILENĂ Obţinerea alcoolului etilic şi izopropilic din etilenă, respectiv propilenă, se execută actualmente după două procedee industriale, şi anume:

1. Adiţionarea indirectă a apei în fază lichidă, şi
2. Adiţionarea directă, în fază de vapori.

Prima metodă comportă două faze:

a) Esterificarea olefinei cu acid sulfuric şi

b) Hidroliza esterului, cu ajutorul acidului sulfuric diluat.

Metoda de adiţionare directă a apei la legătura dublă a hidrocarburii olefinice are loc într-o singură fază, în prezenţa catalizatorilor, la presiuni ridicate.

Sinteza indirectă a alcoolului etilic din etilenă este actualmente rentabilă, datorită următorilor factori:

1. Etilena poate fi uşor separată de olefinele superioare, prin absorbţia lor în acid sulfuric 85%.
2. Absorbţia etilenei în acid sulfuric este foarte mult uşurată prin prezenţa acidului etilsulfuric în masa de reacţie.
3. Micşorarea consumului de acid sulfuric prin găsirea condiţiilor celor mai potrivite la formarea dietilsulfatului.
4. Presiune înaltă favorizează echilibrul şi viteza de absorbţie.
5. Eliminarea alcoolului din amestecul de reacţie are un efect favorabil asupra mersului acesteia.

La formarea dietilsulfatului din etilenă pură şi acid sulfuric ($d = 1{,}84$) echilibrul are loc la presiunile între 12—16 ata. La presiuna de 16 ata, absorbţia etilenei creşte paralel cu ridicarea temperaturii, atingînd maximul la 65...70°C.

Absorbţia etilenei este influenţată într-o măsură foarte mare de concentraţia acidului sulfuric. Astfel, o moleculă de acid sulfuric de 97,5% absoarbe 1,56 molecule etilenă la 50°C şi 32 at, pe cînd o moleculă acid sulfuric 95% nu absoarbe decît 1,28 molecule etilenă. Viteza de absorbţie este, de asemenea, accelerată prin mărirea concentraţiei acidului sulfuric. S-a putut constata că prezenţa catalizatorilor nu are nici o importanţă practică asupra procedeului.

Hidroliza dietilsulfatului are loc după diluarea masei de reacţie cu apă, pînă la o concentraţie de circa 50% H_2SO_4, la punctul de fierbere al amestecului.

Alcoolul etilic obţinut conţine circa 5% eter etilic care formează un produs secundar valoros. Randamentul în alcool etilic este de circa 85—88% socotit după etilenă.

La obţinerea alcoolului izopropilic concentraţia optimă a acidului sulfuric este între 75—85%. In mod practic, la procedeul Ellis se lucrează cu acid sulfuric 85% în care se introduce propilena pînă la obţinerea unei densităţi de 1,3 — 1,4 ceea ce corespunde unei proporţii molare de 0,8 propilenă la 1,0 acid sulfuric. Reacţia are loc la temperatura de 15...20°C.

Un alt procedeu prevede efectuarea discontinuă în autoclave la 20 at lucrînd cu un amestec de fracţiuni C_3—C_4 în vederea obţinerii izopropanolului şi a butanolului ca produse intermediare pentru fabricarea acetonei şi a metiletil cetonei.

Pentru hidroliza sulfatului de izopropil, amestecul de reacţie se diluează pînă la o concentraţie de 30—40% acid sulfuric, în amestecul de reacţie. Şi aci, alcoolul izopropilic conţine circa 5% eter izopropilic.

Metoda de obţinere indirectă a alcoolilor are mai multe dezavantaje dintre care cele mai importante sînt pierderile însemnate de acid sulfuric, costul ridicat al concentrării acidului sulfuric şi problemele dificile ale coroziunii aparaturii. De aceea s-au întreprins multe cercetări în vederea adiţionării apei la legătura dublă olefinică în fază de vapori, în prezenţa catalizatorului în pat fix. Această adiţionare este o reacţie de echilibru în care formarea alcoolilor este favorizată prin temperatură joasă, presiune înaltă şi printr-o proporţie mare de vapori, faţă de olefine. Reacţia are loc conform ecuaţiei:

$$R - CH = CH + H_2O \rightarrow R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Drept catalizator se întrebuinţează două tipuri, şi anume:

1. Acid fosforic pe un suport, în general kieselgur şi
2. Oxid de wolfram cu un promotor.

La primul procedeu, conversia etilenei este de 4,2%, adică circa $^1/_3$ a conversiei teoretice. De aceea este nevoie de recirculare şi de folosirea etilenei proaspete de 97%. Reactorul lucrează la 70 at, la temperatura de 300°C, cu o viteză de conversie de 30Nm^3/m^3 catalizator.

La metoda care întrebuinţează drept catalizator oxid de wolfram pe un suport de gel de silice, s-au obţinut în laborator rezultate promiţătoare, avînd o conversie de 6—8% la 300°C şi 140 at la o proporţie de 1 mol etilenă la 1 mol H_2O. Activitatea catalizatorului depinde de conţinutul în WO_3 avînd optimul la 15—18% şi de temperatura de activare (<425°C, cea mai favorabilă la 315°C). Drept promotor se poate întrebuinţa oxidul de zinc.

06—2—066

OXIDAREA 4-ETILPIRIDINEI CU ACID AZOTIC Hidrazida acidului izonicotinic şi derivaţii ei se întrebuinţează din ce în ce mai mult în tratamentul tuberculozei. Acidul izonicotinic, necesar pentru prepararea acesteui produs se obţine prin oxidarea derivaţilor piridinei în poziţia 4.

Din metodele cunoscute pentru prepararea acidului izonicotinic s-a cercetat oxidarea derivaţilor piridinei cu acid azotic în prezenţa catalizatorilor, elaborînd un procedeu pentru obţinerea acidului izonicotinic cu un randament de 77%, catalizatorul cel mai eficace fiind un amestec de sulfat de cupru şi de clorură de mercur. Modul de lucru este următorul:

Intr-un balon cu trei gîturi, cu pîlnie de picurare, agitator, refrigerent, termometru şi captator de picături, se introduc sulfat de cupru, $MgCl_2$ şi acid sulfuric şi se adaugă din pîlnia de separare, amestecînd continuu, etilpiridină.

Apoi se încălzeşte pînă la 220°C. Se adaugă treptat 300 g de acid azotic. Amestecul intră în fierbere cu degajare de vapori nitroşi. După adaugarea întregei cantităţi de acid azotic, se mai amestecă timp de 30 minute la temperatura de 160°C. Pîlnia de separare se înlocuieşte cu un refrigerent descendent şi se distilă acidul azotic întrebuinţat.

La distilare, temperatura se ridică pînă la 180°C.

Din nou se pune pîlnia de picurare şi se introduc 200 g de HNO_3; se amestecă din nou şi apoi se distilă. După aceasta se adaugă ultima porţie de HNO_3, se amestecă o oră şi se distilă. Temperatura nu trebuie să scadă sub 150°C. Apoi se răceşte la temperatura camerei şi se neutralizează

cu circa 750 cm^3 de amoniac 25% pînă la $pH = 3,4 - 3,6$.

Acidul izonicotinic se precipită sub formă de precipitat alb. Se filtrează şi se spală cu apă rece (apă cu ghiaţă) se usucă la 110°C. Se obţin 100 g de acid izonicotinic pur (58%).

Apele mume se alcalinizează cu 250 g de amoniac pînă la $pH = 8$, se adaugă o cantitate mică de hidroxid alcalin, se fierbe cu cărbune şi se filtrează. Filtratul clar se extrage cu CCl_4; produsul care se obţine din extractul cloroformic se prezintă sub formă de ulei, conţinînd piridină şi puţină etilpiridină (circa 10 g).

După extragerea soluţiei apoase se aduce la $pH = 6,5-7$. Se încălzeşte la 80..90°C şi se adaugă o soluţie caldă de $CuSO_4$ 20%. Se obţine un precipitat albastru de izonicotinat de cupru, care se filtrează la cald, se spală cu puţină apă şi se usucă la 100°C. Precipitatul cîntăreşte 42 g, avînd un conţinut de 80% de acid izonicotinic. Pentru separarea acidului izonicotinic din sarea lui de cupru, aceasta se fierbe cu 15 g hidroxid de sodiu (soluţie de 10%). Hidroxidul de cupru precipitat se filtrează. Filtratul se concentrează apoi se acidulează cu acid sulfuric pînă la $pH = 3,4 - 3,6$ acidul izonicotinic se precipită. Se usucă, obţinîndu-se 33 g (19% din teorie).

Cantitatea totală 132 g de acid izonicotinic sau 77%.

06—2—067

ACIZII GRAŞI ŞI DERIVAŢII LOR IN FLOTAŢIA MINEREURILOR Flotaţia permite separarea sub formă de concentrat a minereurilor de valoare din rocă. Pentru separarea concentratelor de minereu, se utilizează colectori care sînt substanţe ce posedă o afinitate mai mare pentru minereu care trebuie concentrat decît pentru ceilalţi constituenţi din rocă. Tehnica operaţiei se bazează pe acţiunea tensiunii superficiale care se stabileşte între apă şi corpurile hidrofobe.

Uleiurile brute au fost cei mai vechi colectori utilizaţi în flotaţie. S-a constatat că acţiunea uleiurilor era funcţie de procentul în acizi graşi şi astfel au fost înlocuite cu acizi graşi. S-a folosit întîi acidul oleic, apoi uleiul de peşte în amestec cu ulei fusel. Se pot utiliza şi săpunurile corespunzătoare.

Acizii C_8-C_{20} sînt buni colectori. Acizii sau săpunurile lor dau prin ionizare un anion carboxilic (R—COO) care se formează pe minereul care posedă o sarcină pozitivă. Lanţul moleculei este orientat spre exteriorul particulei de minereu, formînd astfel un înveliş hidrofob.

De multe ori acizii graşi sînt dificili de utilizat fiind solizi la temperatura ordinară (cu excepţia acidului oleic, linoleic ş.a.). Aceştia din urmă emulsionaţi în mediu apos sînt uşor de utilizat. Faptul că acizii graşi sînt puţin corosivi este un mare avantaj în flotaţie.

Acizii C_8-C_{12} pot fi utilizaţi cu succes în separarea minereurilor însă se găsesc, mai greu în natură decît acizii C_{18} şi preţul lor este prea ridicat. Consumul aproximativ de acizi graşi este de 0,75 kg/t de mineral cu valori extreme 0,25 — 5 kg/t. Procedeul de flotaţie cu ajutorul colectorilor se utilizează atît în cazul minereurilor obişnuite, cît şi în cazul minereurilor de uraniu, titan, litiu şi tungsten.

06—2—068

UTILIZAREA AMINELOR ALIFATICE IN FLOTAŢIE Aminele alifatice şi derivatele lor sînt cei mai fini reactivi utilizaţi în flotaţie.

Aminele alifatice sînt preparate industrial plecînd de la acizii corespunzători prin intermediul nitrilor care sînt apoi hidrogenaţi. Aminele dau uşor săruri cu acizii minerali şi organici iar cu clorura de metil dau săruri cuaternare, selectivii cei mai buni în flotaţie. Cele mai utilizate sînt aminele alifatice C_8-C_{18}. Puterea maximă de flotaţie o au aminele alifatice $C_{12}-C_{14}$. Aminele secundare nu contribuie la flotaţie. Se utilizează mult sărurile aminelor cu acid formic, acetic, clorhidric, şi săruri cuaternare de amoniu cu clorura de metil.

In cazul acizilor radicalul alifatic poartă sarcină negativă, iar în cazul aminelor are sarcină pozitivă. Pentru acest motiv, aminele sînt colectorii specifici a minereurilor acide.

Dăm cîteva exemple de aplicarea acizilor graşi şi aminelor în flotaţie:

— separarea Fe_2O_3 din silice;
— separarea CaF_2 din calcită şi silice;
— separarea silicatului de litiu de silice şi mică;
— separarea $BaSO_4$ de silice.

Industria petrolului care consumă cantităţi mari de barită pentru foraje şi industria cauciucului necesită o barită foarte pură. Datorită flotaţiei cu acizi graşi şi amine, se poate utiliza barita care pînă în prezent era neutilizată din cauza prezenţei silicei.

06—2—062

Chimie Analitică

METODE DE DETERMINARE A MERCURULUI ÎN MINEREURI ŞI ÎN PRODUSE DE TOPIRE O probă de material de 1 g umectată cu 10 ml apă, se fierbe circa 10 minute cu un amestec de acizi concentraţi (10 ml HCl + 3 ml HNO_3)

Soluţia se diluează pînă la 100 ml; 50 ml de soluţie se prelucrează într-o pîlnie de separare cu 10 g $CO(NH_2)_2$ şi se diluează la 100 ml. Apoi, se adaugă soluţia de ditizon (20 mg se dizolvă în 200 ml CCl_4, se diluează CCl_4 pînă la 500 ml şi se filtrează) şi se agită pînă la colorarea violetă a soluţiei. Ditizionatul de mercur trece în stratul organic, care este separat şi se repetă extracţia pînă la colorarea în verde a stratului organic de CCl_4.

Extractul global se agită timp de 2 minute cu 20 ml HCl 0,5 *n* (argintul trece în stratul apos). Stratul organic este spălat cu 20 ml apă şi agitat cu 15 ml H_2SO_4 *n* + 1 ml $KMnO_4$, 0,1 *n* (mercurul trece în stratul apos). La soluţia apoasă se adaugă cîteva picături de soluţie de $NH_2OH.HCl$ de 20% şi se titrează ditizonul.

Pentru determinarea titrului ditizonului, într-o pîlnie de separare la 0,2 mg $HgCl_2$ se adaugă 15 ml HCl (d=1,09), se diluează pînă la — 100 ml, se adaugă 12 ml soluţie de ditizon şi se separă stratul organic.

Pentru separarea unor cantităţi mici de Hg de cantităţi mari de alte elemente, se dizolvă o cîntărire de 1 g într-un amestec din 15 ml HCl ($d = 1,09$) + 3 ml HNO_3 ($d = 1,4$), se adaugă 20 ml H_2SO_4 ($d = 1,4$) şi se distilă pînă la apariţia vaporilor de SO_3. Se repetă distilarea cu 30 ml HCl ($d = 1,09$). La 100 ml distilat se adaugă într-o pîlnie de separare 10 g $CO(NH_2)_2$ se diluează pînă la 200 ml, se agită cu ditizon şi se separă stratul organic. Se repetă agitarea cu ditizon după cum s-a descris mai sus. Produsele oxidate, prezente în totalitatea extractului (porţiunile de extract reunite) se îndepărtează prin agitare cu 10 ml HCl de 0,5 *n*. Stratul organic se agită timp de trei minute cu 15 ml HCl ($d = 1,09$) Hg trece prin aceasta în stratul organic. Se diluează pînă la 100 ml şi se titrează ditizonul.

06—3—022

DETERMINAREA POLAROGRAFICĂ A ALTOR ELEMENTE (ADAOSURI) ÎN FEROALIAJE Sînt descrise o serie de metode polarografice pentru determinarea adausorilor curente în feroaliaje. Aici se vor menţiona numai metodele referitoare la analiza polarografică a ferosiliciului şi a feromanganului.

Pentru determinarea Cu şi Ni în ferosiliciu se dizolvă 0,5 g din probă în 15 ml HNO_3 5 ml HF de 40%, se adaugă 10 ml H_2SO_4 (1 :1), se evaporă. Reziduul se dizolvă în 20 ml apă şi 5 ml HCl, se adaugă 3 g NH_4Cl, 54 ml NH_4OH concentrat, 1 g Na_2SO_3, 3 ml soluţie de gelatină de 0,5%, se diluează la 100 ml şi se polarografiază filtratul.

Pentru determinarea Cu şi Ni în feromangan se dizolvă 1 g dintr-o probă în 20 ml H_2SO_4 (1 :3) apoi se evaporă, reziduul se dizolvă în 20 ml apă, se adaugă 3 g NH_4Cl, 40 ml

NH_4OH concentrat, 2 ml gelatină de 0,5% și se diluează la 100 ml. La 10 ml filtrat se adaugă 0,1 g Na_2S_3 și se polarografiază.

06—3—023

DETERMINAREA CROMATOGRAFICĂ A *o*,-*m*,-*p*-CREZOLULUI ȘI A FENOLULUI ÎN TRICREZOL TEHNIC Proba de analizat nu trebuie să conțină mai mult de 4% etilfenol și xilenoli. Coloana cromatografică se umple pînă la înălțime de circa 500 mm cu circa 80 g gel de silice (avînd granulație de 40—100 sita DIN), saturată în mod obișnuit cu apă. Prin folosirea unei suprapresiuni, obținute prin introducerea unui curent de azot, printr-un tub lateral, viteza de curgere se ajustează la 150 ml/h. La analiză se folosește o probă de 0,5 g în ciclohexan anhidru, cu un conținut de circa 4 mg fenoli în 5 ml soluție. Intîi se face cu această soluție o cromatogramă orientativă In acest scop se introduc în coloană 5 ml soluție, se spală de trei ori cu cîte 1 ml ciclohexan și se developează apoi cu ciclohexan, colectînd fracțiuni de cîte 5 ml. La fiecare fracție se adaugă 1 ml reactiv Gibbs (1 g 2,6-dibrom chinonclorimină dizolvată în 100 ml alcool etilic 96%) și 20 ml soluție tampon borat, avînd un *p*H de 9,4—9,6 (62 g acid boric, 70 g clorură de potasiu și 1000 ml soluție hidroxid de sodiu *n*, dizolvate în 20 l apă). Se colorează orto și meta-cresol, fenol și majoritatea xilenolilor în albastru, iar *p*-cresol și 1,3,4- xilenol nu se colorează de loc. La extracție cu alcool amilic a soluțiilor albastre, acidulate cu acid acetic, se obțin soluții alcoolice violete în cazul fenolului și *m*-cresolului, iar portocalii la *o*-cresol și xilenoli.

Pentru analiza cantitativă se execută o nouă cromatogramă la care se colectează numai acele fracțiuni care conțin compuși individuali. Fiecare dintre aceste fracțiuni se extrage de 10 ori cu cîte 25 ml apă distilată. Extractele apoase se introduc în baloane cotate de 500 ml, se adaugă la fiecare cîte 100 ml soluție tampon borat, 1 ml soluție de sulfat de cupru (0,15 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ în 1000 ml apă) și 1 ml reactiv Gibbs. Apoi se completează cu apă pînă la semn și se lasă în repaos cel puțin două ore. Intensitatea coloratiei se măsoară la 600—620 mμ, cu filtrul portacaliu al colorimetrului Lange, față de o probă oarbă. Legea lui Beer-Lambert este valabilă în concentrații de 0—1 mg/500 ml. *p*-cresolul se calculează din diferență, deoarece, aceasta nu formează colorant indofenolic cu reactivul Gibbs. Pentru obținerea curbelor de etalonare se dizolvă cîte 0,5 g din fiecare compus fenolic în ciclohexan și se cromatografiază ca la analiză.

06—3—024

DETERMINAREA HEXAMETILENDIAMINEI După cercetările recente, determinarea hexametilendiaminei (produs intermediar la fabricarea fibrelor superpoliamidice) poate fi executată fie gravimetric, fie colorimetric. La determinarea gravimetrică se dizolvă 0,1—0,2 g bază în 5 ml alcool etilic, se adaugă 2,5 ml acid clorhidric concentrat și un exces de soluție apoasă 10% de acid cloroplatinic. Masa de reacție se filtrează după 24 ore de cloroplatinatul de hexametilendiamină ($C_6H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6$) și se spală precipitatul cu 15 ml soluție de spălare de alcool etilic 1 :1. Spălarea se termină dacă 2 ml din soluție de spălare nu mai dau, după alcalizare cu KOH nici o tulbureală cu formaldehidă. Se usucă pînă la greutate constantă la 100°C.

Pentru determinarea colorimetrică se adaugă la un amestec din 0,5 ml acetonă bidistilată și 0,5 ml soluție apoasă 0,5% nitroprusiat de sodiu, 10 ml soluție de hexametilendiamină se agită cîteva minute și să măsoară intensitatea coloratiei la 530 și 550 mμ pînă la citirea valorii minime. Din aceste valori se obține curba de etalonare prin însemnarea logaritmilor pe ordonată, față de concentrația bazei în grame. Soluția este conformă legii lui Lambert-Beer, în intervalul de 0,01—0,08 g. Determinarea propriu-zisă a hexametilendiaminei se face apoi la fel, cum s-a stabilit curba de etalonare.

06—3—025

DETERMINAREA FLUORULUI ÎN COMPUȘI FLUORURAȚI ORGANICI Substanța de analizat, în cantitate de 20—60 mg se arde într-o bombă Parr cu ajutorul peroxidului de sodiu, cu un adaos de zaharoză (pentru reglarea arderii) și perclorat de potasiu (ca accelerator). Fluorul se determină volumetric, după ardere. Pentru eliminarea cantităților mari de ioni alcalini dăunători din soluție, aceasta se tratează cu un schimbător de cationi. Titrarea se face după metoda cunoscută, cu o soluție de azotat de toriu, folosind drept indicator alizarinsulfonat de sodiu.

Această metodă poate fi folosită și pentru substanțe care conțin pe lîngă fluor și alți halogeni. In acest caz însă nu se mai adaugă perclorat de potasiu la arderea substanței.

06—3—026

METODĂ RAPIDĂ DE DETERMINARE A INDICELUI DE BROM LA GRĂSIMI Benzi de hîrtie de filtru cîntărite se îmbibă cu uleiul de analizat și se introduc într-un pahar umplut cu vapori de brom timp de 30—45 minute. Apoi se usucă timp de 15 minute la 40°C, se cîntărește și se calculează indicele de brom din mărimea greutății. Grăsimile vîscoase trebuie să fie diluate înaintea determinării cu eter etilic.

06—3—027

TIOACETAMIDA ÎN CHIMIA ANALITICA Tioacetamida, CH_3CSNH_2 sau $CH_3C(SH) = NH$ se hidrolizează în soluția acidă sau alcalină prin formarea hidrogenului sulfurat, respectiv a ionului S^{2-}. Tioacetamida poate fi întrebuințată în chimia analitică calitativă și cantitativă, în locul hidrogenului sulfurat. Sulfurile metalice se precipită mai ușor filtrabile cu tioacetamida decît cu hidrogen sulfurat.

06—3—028

PAPIROGRAFIA CARBONAMIDELOR Indentificarea amidelor primare, secundare, a aminoacizilor și peptidelor cu ajutorul ninhidrinei pe papirograme este bine cunoscută și folosită cu succes. Dezavantajul este însă că, ninhidrina nu reacționează decît cu grupele aminice libere și că, coloratia este în cazul peptidelor prea slabă. De aceea, transformarea carbonamidelor în cloramide și colorarea acestora cu iodura de potasiu-amidon poate fi considerată ca un progres însemnat. Cu ajutorul acestei metode a devenit posibilă indentificarea directă pe hîrtie, a grupelor amidice — CO.NH — adică a aminoacizilor acetilați, peptidelor, ciclopeptidelor și a poliamidelor de tipul nylon și perlon.

Grupele amidice reacționează în general cu clor, sau cu hipocloriți prin formarea compusului clorurat al atomului de azot. Cloraminele obținute sînt agenți de oxidare și oxidează în soluții acide compusul leuco al albastrului de metilen în albastru de metilen și din iodura de potasiu eliberează iod. Clorurarea amidelor se poate executa după diverse metode. Autorul recomandă următorul procedeu de clorurare: două exicatoare înalte sau două vase de cromatografiere, acoperite cu plăci de sticlă, se prevăd cu tuburi de intrare și ieșire a gazelor. Un exicator se umple cu clor gazos, care a fost spălat în prealabil cu acid sulfuric și apoi cu o soluție de permanganat de potasiu. Celălalt exicator se umple cu amoniac, care a fost purificat prin trecere prin vată de sticlă. Papirograma se introduce apoi în exicatorul cu clor și se începe cu introducerea unui curent încet de clor. Clorurarea durează în majoritatea cazurilor 5—10 minute și apoi se procedează imediat la transferarea papirogramei în exicatorul cu amoniac, unde ea rămîne timp de 3—10 secunde.

Developarea papirogramei se face cu o soluție apoasă de *o*-tolidină saturată la rece, amestecată cu o cantitate egală de soluție de iodură de potasiu 0,05 *n*. Se formează pete albastre ale căror contururi trebuie să fie însemnate cu un creion chimic, deoarece ele se decolorează la uscare.

Cu ajutorul acestor metode se pot identifica amine, imine, aminoacizi, lactame, peptide liniare și ciclice și derivații lor *N*-acilice, cu condiția ca să fie prezent un atom de hidrogen la atomul de azot.

Prin introducerea unui amestec de fibre polipeptidice, poliacrilnitrilice şi mătase artificială cuprică, acestea se pot identifica astfel: fibra polipeptidică (policaprolactamă) se colorează albastru-verzui murdar şi coloraţia rămîne şi după spălare cu apă. Poliacrilnitilul rămîne necolorat, iar mătasa artificială se colorează în albastru, însă coloraţia poate fi uşor eliminată prin spălare.

06—3—029

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A URANIULUI SUB FORMA DE OXINAT La un *p*H între 5—9, precipitarea uraniului cu oxină nu este împiedicată în prezenţa complexonului. La *p*H=5,3 se poate precipita uraniul în această condiţie, în prezenţa ionilor de toriu, de pămînturi rare, de zirconiu, fier trivalent, aluminiu, cupru, cobalt, nichel, zinc, cadmiu, plumb, bismut, mangan şi a acidului fosforic. La *p*H = 8,4 se poate executa separarea uraniului de vanadiu pentavalent, molibden şi wolfram hexavalenţi.

La executarea analizei, soluţia de analizat se neutralizează cu amoniac soluţie, în prezenţa roşului de metil, pînă la virarea în galben a coloraţiei; i se adaugă o cantitate suficientă de soluţie complexon 10%, se ajustează *p*H-ul printr-un adaos de acid acetic diluat cu apă (1 : 1) şi o soluţie de acetat de amoniu la 5,3 şi se diluează cu apă pînă la 150—175 ml. Apoi se încălzeşte la 70°C, se adaugă la soluţie, sub agitare, prin picurare 5 ml soluţie alcoolică de oxină 4% şi se menţine timp de cîteva minute la 30°C. După răcire se filtrează printr-un creuzet de sticlă G3 cu fund friat, se spală cu soluţie caldă de oxină 0,01% se usucă la 119°C timp de oră şi se cîntăreşte cu oxinat de uranil: $UO_2(C_9H_6NO)_2$.

In prezenţa zirconiului se adaugă la precipitare un plus de 1 ml soluţie de oxinat. Dacă soluţia conţine fosfaţi, i se adaugă 10 ml soluţie de complexon şi 7,5 ml soluţie de oxină, se încălzeşte la 70°C, se neutralizează cu amoniac pînă la virarea coloraţiei la galben în prezenţa timolftaleinei şi apoi se precipită oxinatul de uranil prin picurarea soluţiei de acetat de amoniu, sub agitare. In prezenţa ionilor VO_3^- MoO^{2-} şi WO_4^{2-} se lucrează, de asemenea, cu un adaos de acid azotic. 06—3—030

Macromolecule

O NOUĂ CLASĂ DE COMPUŞI OLEFINICI POLIMERI CU STRUCTURA FOARTE REGULATĂ La polimerizarea obişnuită a compuşilor vinilici se obţin compuşi polimeri cu structura neregulată pe de-o parte din cauza alternării locului de adiţie, pe de altă parte, deoarece se formează catene ramificate şi configuraţii sterice diferite din cauza prezenţei atomilor de carbon asimetrici.

Prin dezvoltarea metodei de polimerizare a etilenei după Ziegler, la temperatură şi presiune scăzută, s-au putut obţine, folosind catalizatori solizi care conţin ioni cu diametri mici, polimeri cristalini din olefine superioare. Aceşti compuşi au greutăţi moleculare cuprinse între cîteva mii şi sute de mii şi au o structură perfect uniformă.

Pe baza cercetărilor roentgenografice se afirmă că aceşti polimeri constau din catene de formă spiralată în care, catenele laterale sînt deplasate, una faţă de alta cu un unghi de 120°.

Din cauza acestei structuri, hidrocarburile polimere au proprietăţi, pînă în prezent neîntîlnite la elastomerii similari, obţinuţi din izobutilenă. 06—4—012

OBŢINEREA ESTERULUI ETILENGLICOLIC AL ACIDULUI TEREFTALIC Aceşti esteri se obţin prin reacţia acidului tereftalic cu oxid de etilenă la 95...100°C în mediu apos, în care se află dizolvată o cantitate mică de tereftalat. De exemplu, se introduce timp de 11 ore oxid de etilenă într-o soluţie de 50 părţi acid tereftalic şi 6,72 părţi hidroxid de potasiu în 450 părţi apă. Se obţin după răcire 36,8 părţi bis- β -oxietiltereftalat, care serveşte drept produs intermediar la fabricarea fibrelor sintetice. 06—4—013

PREPARAREA METACRILNITRILULUI Nitrilul acidului metacrilic se obţine prin trecerea metacrilamidei sub formă de vapori, eventual în amestec cu gaze inerte, la 300...500°C asupra unor catalizatori cu acţiune deshidratantă, ca de exemplu oxid de aluminiu precipitat, bauxită, oxizii beriliului. zirconiului, titanului, toriului, wolframului, molibdenului şi ai vanadiului, boraţi, silicaţi, arseniţi, arseniaţi, vanadaţi, săruri de aluminiu, Kiselgur, asbest, caolina şi pămînt decolorant. Se obţin randamente de circa 61%. 06—4—014

ANTIOXIDANŢI PENTRU CAUCIUC ALB Pentru fabricarea obiectelor de cauciuc, albe, sau de culoare deschisă se recomandă folosirea unor antioxidanţi rezistenţi la lumină. In acest scop se întrebuinţează un amestec din 4,4- ditiomorfolina şi 2,5-diterţiaramil — hidrochinona. Se crede că, compusul fenolic are rolul de a împiedica degradarea cauciucului prin întreruperea fazei de adiţie a peroxizilor formaţi la legătura dublă iar aminele secundare descompun hidroperoxizii prin formarea compuşilor ciclici. Avînd în vedere că, prin descompunerea ditiomorfolinei se eliberează sulf, nu mai este nevoie de a adăuga acest ingredient la vulcanizare. Prin combinarea celor doi compuşi, se obţine o bună comportare la îmbătrînire şi o rezistenţă la ozon fără colorare. Acest sistem dă un efect mai bun, decît agenţii antioxidanţi folosiţi pentru cauciuc negru, care se colorează. 06—4—015

PROCEDEU DE OBŢINERE A ACETATULUI DE POLIVINIL GRANULAT Procedeul de obţinere a acetatului de polivinil granulat se caracterizează prin faptul că acetatul de vinil este polimerizat prin încălzire în dispersia apoasă, conţinînd emulgator, agent de dispersare şi iniţiator de tip peroxidic. Drept emulgator se utilizează alcool polivinilic de diferite viscozităţi. Drept agent de dispersare se utilizează 0,05—1,0 în g % (socotind asupra dispersiei apoase) dintr-o sare, obţinută prin condensarea unui sulfoacid aromatic şi formaldehidă. Tensiunea superficială a unei soluţii de 1% de agent dispersat, trebuie să fie de cca. 50 dine/cm la 25°C. 06—4—016

Biochimie şi medicamente

EXTRACŢIA VITAMINEI B_{12} DIN MÎLUL REZULTAT DELA PURIFICAREA APELOR REZIDUALE Vitamina B_{12} a fost descoperită în anul 1948 şi a fost folosită la început, pentru tratamentul anemiei pernicioase la om. In prezent, însă, cantităţi mult mai mari se întrebuinţează ca adaos la hrana animalelor, în special pentru păsări şi porcine.

Printr-un adaos de numai 10 mg vitamina B_{12} pe tonă hrană, se pot întrebuinţa exclusiv proteine de origine vegetală, ceea ce înseamnă o economie importantă.

Cercetările recente au arătat că mîlul uscat, care rezultă de la tratarea apelor reziduale menajere, după metoda „nămolului activat", conţine circa 2,3 mg/kg vitamină B_{12}. Extracţia acestei cantităţi este rentabilă, deoarece se întrebuinţează drept solvent numai apă. Extrasul apos se filtrează, se evaporă în vid şi se usucă cu ajutorul unui atomizor. Concentratul uscat conţine circa 40 g vitamina B_{12}.

Această metodă este mult mai rentabilă decît cea fermentativă, care se practică actualmente la prepararea vitaminei B_{12}. 06—5—027

CONSTITUŢIA NOII SUBSTANŢE ANTIBIOTICE, VALINOMICINA

Din Streptomices fulvissimus s-a putut prepara o substanţă antibiotică cristalină, incoloră, denumită valinomicină, care arată în vitro o activitate antituberculotică. Formula chimică a acestui compus este $C_{36}H_{60}O_{12}N_4$. Prin hidroliză cu acid clorhidric s-au putut izola patru molecule DL-valină, două molecule acid L-lactic şi două molecule acid *D*-α--oxi-izovalerianic. La o hidroliză blîndă cu o soluţie diluată de hidroxid de bariu s-au consumat patru echiva-

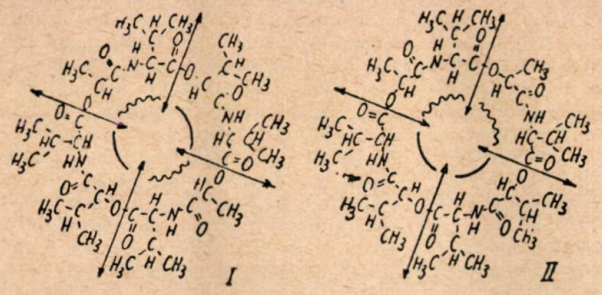


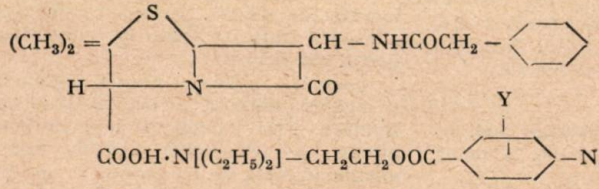
Fig. 1

lenţe de alcali şi s-au putut izola prin adsorbţie cromatografică 1,7 molecule *L*-lactil-*L*-valină şi 1,7 molecule *D*-α--oxi-izovaleril-*D*-valină. Deoarece, valeromicina nu conţine nici grupe hidroxilice, nici grupe carboxilice libere, este cert că două molecule de *L*-lactil-*L*-valină şi *D*-α-oxi-izovaleril-*D*-valină sînt unite în moleculă, prin esterificare, formîndu-se un inel mare. Din punct de vedere al stucturii chimice sînt posibile două combinaţii, conform formulelor de mai sus. Care dintre aceste formule este justă, va putea decide reuşita obţinerii unor produse de degradare cu o catenă, mai lungă. 06—5—028

SĂRURI GREU SOLUBILE DE PENICILINĂ

Sărurile s-au obţinut prin reacţia penicilinei sau a derivaţiilor ei cu esterul, 4 — aminobenzondietilaminoetilic iodurat sau cu o sare a sa.

Din sarea de benzilpenicilină cu trietilamoniu şi clorura esterului 2 — iod — 4 — aminobenzoindietilaminoetilic în apă se obţine compusul :



cu un randament de 60 %, punctul de topire 101...104/C. Compusul acesta prezintă o acţiune anti TBC în diluţia 1 :100 000 (faţă de suşa 37 Rv) şi este activ faţă de stafilococi.

06—5—029

DEGRADAREA HIDROLITICĂ A GEOMICINEI

Geomicina este un antibiotic activ faţă de microbii gram-negativi, care a fost izolat din Streptomices xantophaeus. Prin hidroliză acidă, pe lîngă NH_3 şi CO_2 se formează două produse principale de degradare, obţinute sub o formă cristalină. Unul din ele este *l* — β — lizina, iar celălalt, denumit geamina, este un aminoacid cu formula $C_6H_{15}O_3N_4$ şi conţine un ciclu aminoimidazolinic.

06—5—030

ACTIDUINELE, ANTIBIOTICE ABŢINUTE DIN ACTINOMICETE

Prin cultivarea unei noi de specii actinomiceţi, izolată în Malaya, pe un mediu cu făină de peşte, autolizat de drojdie şi zaharoză s-au izolat trei antibiotice : unul — slab activ, solubil în eter, altul de culoare albă, solubil în eter şi insolubil în apă şi al treilea tot de culoare albă, dar solubil în apă (cele două antibiotice din urmă au prezentat o activitate înaltă) cum şi o serie de antibiotice fluerorescente de culoare galbenă, făcînd parte dintr-o grupă de substanţe chimic înrudite, dotate cu o acţiune bactericidă puternică.

Ele au fost izolate din mediul de fermentaţie şi din extractele de miceliu prin precipitare cu un acid, extracţie ulterioară cu un solvent şi prin absorbţie. Purificarea s-a realizat prin precipitare, tratare cu solvenţi, prin metoda cromatografiei şi prin metoda extracţiei în contracurent.

Substanţele izolate au fost denumite actiduine. Ele sînt de culoare galben-roşiatică ; ele conţin C, H, N şi S, iauna din ele conţine şi Cl. Punctul de topire nu a fost stabilit ; ele se închid la culoare la 280°, dar nu se topesc la 350°. Actiduinele sînt aproape insolubile în apă şi se dizolvă greu în numeroşi solvenţi organici, inclusiv eterul ; prezintă o solubilitate suficient de bună în butanol, etanol, piridină, acid acetic, ciclohexan şi dimetilformamidă ; unele din ele se dizolvă în acetonă, metanol şi cloroform. Ele sînt solubile în acizi minerali tari. La *p*H acid şi neutru aceste substanţe sînt stabile, dar sînt inactivate de hidroxizii alcalini. Toate actiduinele formează prin hidroliză acidă sau alcalină o substanţă acidă fluorescentă, care dă o reacţie pozitivă cu ninhidrina.

Actiduinele s-au dovedit a fi active faţă de C. xerosis şi Staph. aureus.

06—5—031

Probleme diverse

CONSERVAREA CĂRNII DE PASĂRE CU AJUTORUL SUBSTANŢELOR ANTIBIOTICE

Păsările tăiate sînt tratate cu o soluţie diluată, care conţine aureomicină, acid citric (stabilizator pentru aureomicină) şi cantităţi mici de sare de bucătărie. Concentraţia se alege astfel, încît în carnea tratată să nu rămînă mai mult de maximum şapte părţi pe milion aureomicină.

Avînd în vedere că prin fierbere aureomicina se distruge, carnea gătită este complet liberă de substanţa antibiotică.

Metoda a fost extinsă la conservarea cărnii de vită şi de peşte.

06—6—023

O METODA DE REDUCERE A CONŢINUTULUI ÎN BENZPIREN A FUMULUI DE ŢIGARĂ

Cercetările recente au dovedit că fumul de ţigară conţine 3,4-benzpiren, care are o acţiune puternic cancerigenă. Benzpirenul se formează atît prin arderea tutunului cît şi a hîrtiei de ţigară. Prin impregnarea hîrtiei cu 5 % sulfamat de amoniu, conţinutul în benzpiren al fumului a fost redus cu 60 %. Sulfatul de amoniu şi persulfatul de amoniu au un efect similar, însă mai puţin pronunţat.

06—6—024

Un nou plastifiant pentru mase plastice. Sub numele de „Acid izosebacic" a fost recent lansat un nou tip de plastifiant pentru care se construiește în momentul de față o instalație industrială, cu o capacitate inițială de aproximativ 4 500 t/an. Această instalație care va intra în funcțiune la începutul anului viitor, este amplasată în preajma unor alte instalații petrochimice, existente, deoarece folosește ca materie primă butanul.

„Acidul izosebacic" este un amestec de acizi, după cum urmează :

— acid 2-etilsuberic . . . . 72—80 %
— acid 2,5-dietiladipic . . . 12—18 %
— acid sebacic . . . . . 6—10 %

El se comportă în condiții foarte bune ca plastifiant pentru rășinile vinilice, asigură plasticitatea la temperaturi joase, nu migrează și nu se volatilizează.

De asemenea, „acidul izosebacic" mai are următoarele utilizări :

— la rășinile poliamidice turnate, extruse sau folosite ca adezivi ;

— la rășinile alchidice, unde imprimă filmelor de acoperire o flexibilitate și o rezistență mărită la apă ;

— la rășinile poliesterice folosite în fabricarea maselor plastice armate cu fibre de sticlă ;

— la sinteza rășinilor poliuretanice spumoase și în industria lacurilor și vopselelor.

Folosirea gazului metan la reducerea minereurilor. Pentru regiunile lipsite de zăcăminte carbonifere, folosirea metanului în metalurgie apare, de la prima vedere, ca agentul cel mai potrivit de încălzire și reducere a oxizilor metalici. Dar reducerea minereurilor cu ajutorul metanului implică o tehnologie nouă, total diferită de cea folosită pînă acum. Numeroasele încercări făcute pînă în prezent la scară semiindustrială pentru reducerea minereurilor de fier cu un amestec de CO și H_2 obținut din metan sau din cărbune, au dus la obținerea unui burete de fier. De asemenea, folosirea directă a metanului ca agent reducător a dus la rezultate similare. Deși reducerea oxizilor de fier cu ajutorul metanului decurge cu o viteză relativ mică și aceasta constituie pentru moment un dezavantaj principal din punct de vedere economic, noile cercetări efectuate în domeniul catalizei heterogene în ultimul timp, au deschis noi perspective în această problemă.

Incercările semiindustriale ce se efectuează în prezent pentru stabilirea condițiilor în care are loc procesul de reducere, au dus la soluții interesante din punct de vedere tehnologic, cum ar fi folosirea fluidizării. In aceste încercări s-a obținut un burete de fier, pentru care s-a consumat 1—1,5 m^3 de metan pentru 1 kg de fier conținut. Trebuie precizat însă că buretele de fier obținut, conține în el impuritățile inițiale și îmbogățirea lui în fier se face într-o primă etapă pe cale magnetică.

Incercările numeroase care se fac în diferite țări pentru folosirea gazului metan în siderurgie, duc la concluzia că, într-un timp relativ scurt, acest procedeu va fi pus la punct pe scară industrială, așa încît industria metalurgică ar putea să devină în curînd una din cele mai mari consumatoare de gaz metan.

Fabricarea industrială a metilvinilcetonei. Recent, s-a trecut la construirea unei instalații industriale pentru fabricarea metilvinilcetonei — un monomer cu aplicații multiple în industria maselor plastice, a adezivilor și a altor produse chimice. Metilvinilcetona se prezintă sub forma unui lichid incolor, care poate fi depozitat o perioadă îndelungată cu ajutorul inhibitorilor, fără să polimerizeze, în timp ce el este foarte reactiv din punct de vedere chimic și copolimerizează cu un mare număr de monomeri în condiții determinate, formînd mase plastice cu proprietăți diferite.

Un nou adeziv pentru lipirea metalelor. Un nou adeziv, pe bază de rășini epoxidice, a fost recent pus în fabricație, sub numele de Bondmastic M 620.

Acesta este primul adeziv care poate fi utilizat în mod economic la lipirea metalelor între ele, a maselor plastice rigide de metale sau a altor materiale rigide. Timpul de întărire variază după temperatura de polimerizare la care sînt supuse piesele lipite, de la 7 minute la 210° pînă la o oră și jumătate la 125°C.

Prima instalație europeană de glicerină sintetică. In Olanda se construiește, în momentul de față, prima instalație de glicerină sintetică din Europa, folosind procedeul societății Shell Chemical Co. Valoarea investițiilor acestei instalații atinge 25 milioane florini olandezi.

Descoperirea a 6 antibiotice noi. In cursul anului trecut s-au pus la punct următoarele 6 antibiotice :

— Tiostreptona, antibiotic eficace la stafilococi care se pare că au devenit în ultimul timp rezistenți la penicilină și la alte antibiotice.

— Amfotericina, A și B, care sînt obținute din aceeași cultură și au o mare eficacitate în infecții provocate de ciuperci în care nici un produs similar nu are nici un fel de acțiune.

— Un al patrulea antibiotic nou este Albamicina, care este eficace în tratamentul afecțiunilor pielei, plămînilor, oaselor și a sistemului urinar. Albamicina nu a manifestat pînă acum nici un efect toxic, chiar aplicat în doze masive pe perioade îndelungate. Administrată pe calea bucală, albamicina se absoarbe la doze egale, de 50 ori mai mult decît penicilina și de 10 ori mai mult decît tetraciclina.

— Stilomicina elimină complet tripanosoma din ganglionii limfatici, vindecînd în 7—10 zile boala somnului.

— Catomicina poate fi administrată prin injecții sau cale bucală și se manifestă foarte eficace împotriva bacteriilor întîlnite pe căile urinare și împotriva tusei convulsive.

Folosirea antibioticelor în industria alimentară. Pentru conservarea anumitor alimente foarte perisabile, cum ar fi de pildă carnea, peștele sau păsările, se folosește un antibiotic nou sub formă de pudră — clortetraciclina — în proporții de 7 :1 000 000. In această proporție nici culoarea, nici mirosul și nici gustul alimentelor menționate nu este schimbat, iar timpul de conservare, fără ca alimentele să se altereze cîtuși de puțin, este de 14 zile. In timpul fierberii sau al preparării în general, alimentele pierd complet antibioticul folosit, iar prospețimea se păstrează. (In ceea ce privește conservarea peștilor, încercările se fac încă din anul 1944, însă din cele 14 antibiotice experimentate, aureomicina s-a dovedit a fi cea mai eficace). S-au putut conserva pești de mare în condiții optime timp de 11 zile, prin trecerea lor printr-un bazin cu apă de mare în care s-a introdus aureomicina și apoi prin păstrarea lor în lăzi cu ghiață amestecată cu streptomicină. Cantitatea de aureomicină absorbită de pește în timpul depozitării nu a depășit niciodată 5 :1 000 000, adică în aceeași proporție în care acest antibiotic a fost utilizat la prepararea soluției inițiale pentru conservare.

Alte rezultate interesante merită, de asemenea, a fi menționate : carnea de bovine a putut fi conservată cu ajutorul antibioticelor la 35°, timp de 3 zile, fără să se altereze, iar prin injectarea animalelor vii cu săruri de teramicină, înainte de tăiere, carnea se menține poaspătă timp de 3 zile la temperaturi destul de ridicate.

Incercări efectuate asupra legumelor și asupra laptelui a dus la rezultate similare. Prin adăugarea unor cantități infime de teramicină sau de aureomicină, durata de conservare a laptelui pasteurizat se prelungește de la 2 zile la 2 săptămîni.

Problema conservării alimentelor perisabile este o problemă complexă, atît din punct de vedere tehnic, cît și economic, datorită faptului că înmagazinarea și transportul lor necesită mijloace costisitoare, iar pierderile provocate prin alterare reprezintă sume imense. Astfel numai în S.U.A. în cursul unui singur an pierderile provocate prin alterarea cărnii sînt estimate la 130 000 000 dolari.

Folosirea anitibioticelor ca mijloace de conservare dau un aspect cu totul nou problemei conservării alimentelor, deoarece permite, pe de o parte renunțarea la depozite frigorifere sau vagoane frigorifere, care reprezintă de fapt investiții importante, iar pe de altă parte, vor desființa complet posibilitățile de alterare.

Folosirea agenţilor tensioactivi în fabricarea îngrăşămintelor Incercările făcute în diversele etape de fabricaţie a îngrăşămintelor chimice conţinînd azot, fosfor şi potasiu, prin adăugarea de agenţi tensioactivi, au arătat că în timp ce prezenţa acestora nu are nici o influenţă asupra asimilării elementelor nutritive, ei au o acţiune pozitivă asupra păstrării în timp a îngrăşămintelor.

Folosirea bioxidului de azot ca îngrăşământ. Prin injectarea directă a bioxidului de azot lichefiat în sol, s-a constatat că acesta este uşor absorbit, pierderile sub formă de compuşi gazoşi, care se degajă din sol, nedepăşind 1 % din canitatea introdusă. In solurile acide şi neutre, la injectarea bioxidului de azot, se produce o oxidare completă a acestuia în acid azotic, în timp ce în solurile calcaroase, bioxidul de azot este oxidat numai parţial.

Agenţi pentru condiţionarea solului. Un copolimer de acid maleic şi acetat de vinil a fost experimentat pe terenurile de cultură afectate sfeclei de zahăr. Rezultatele obţinute au arătat că acest copolimer ameliorează mult condiţiile fizice ale solului şi că gradul de ameliorare depinde în mod direct de cantitatea de copolimer folosită.

Evoluţia producţiei de carbonat de sodiu. In perioada 1950—1954, considerînd anul 1950 = 100, producţia de carbonat de sodiu a evoluat în cîteva ţări din Europa, după cum urmează :

	1951	1952	1953	1954
R.F. Germană	142	89	108	127
Belgia	106	95	112	123
Franţa	114	89	91	92
Irlanda	87	73	93	55
Italia	148	92	122	135
Norvegia	163	139	113	95
Portugalia	96	112	108	99

O nouă instalaţie de răşini metacrilice. La Darmastadt se construieşte în circa 6 luni de zile o nouă instalaţie de răşini metacrilice. Acidul cianhidric necesar acestei instalaţii este preparat, prin procedeul Andrussov, dintr-un gaz metan cu o concentraţie de 98 % şi este transformat fără separare prealabilă, în cianhidrină.

Un nou mijloc de protecţie împotriva coroziunii. Un important progres în domeniul acoperirilor protectoare împotriva coroziunii se datoreşte unui nou material alcătuit din mase plastice şi ţesături de sticlă şi care se poate aplica pe suprafaţa metalelor direct cu pensula. Acest mijloc de protecţie este alcătuit dintr-un amestec de răşini sintetice sau de latex, cu un ciment bogat în alumină, armat cu ţesături de sticlă. Produsul se aplică în două straturi succesive, între care se intercalează o ţesătură din fibre de sticlă, grosimea totală fiind de circa 2,2 mm ; el se aplică direct pe metale la rece, iar prezenţa umidităţii nu constituie un impediment. El este impermeabil, flexibil, nu se distruge la temperaturi ridicate ; este rezistent la şocuri şi protejază suprafeţele metalice împotriva acţiunii corozive a atmosferei, a apei de mare, a hidrocarburilor şi a unui mare număr de produse chimice în stare gazoasă sau lichidă.

Răşini sintetice pentru industria cauciucului. Recent a fost pusă în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea de răşini pe bază de stiren — butadienă cu un conţinut de stiren de 50—85 %. Capacitatea acestei instalaţii este de 4 000 t/an, iar răşinile obţinute se dispersează în cauciuc la o temperatură cuprinsă între 100 ... 120°C, într-un malaxor încălzit cu abur. Prezenţa acestor răşini în cauciuc îi ameliorează rezistenţa la abraziune şi ele vor fi folosite în industria anvelopelor, în fabricarea cauciucului microporos pentru încălţăminte, a covoarelor de cauciuc etc.

Lacuri şi vopsele rezistente la insecticide. Utilajele şi dispozitivele metalice folosite la depozitarea, transportul şi distribuirea insecticidelor şi fungicidelor folosite în agricultură sînt supuse unei degradări rapide, datorită acţiunii corozive a acestora, iar peliculele de protecţie folosite pentru evitarea acestei degradări, erau ele însile degradate într-un timp foarte scurt. Experienţe efectuate recent au dovedit că peliculele pe bază de răşini epoxidice sînt foarte rezistente la acţiunea corozivă a celor mai multe insecticide şi fungicide ; astfel, în timp ce o substanţă peliculogenă uzuală este distrusă după aproximativ 2 săptămîni, peliculele menţionate s-au menţinut în stare iniţială timp de mai multe luni.

Stabilizarea răşinilor vinilice. Efectul de alterare al răşinilor vinilice sub acţiunea îndelungată a căldurii sau a razelor ultraviolete poate fi redus prin adaos de stabilizanţi, care sînt în general complecşi de cadmiu, bariu sau de plumb, alegerea lor fiind în funcţie de îmbunătăţirea urmărită la lumină sau la căldură. Prin adaos de compuşi organo metalici ai staniului, policlorura de vinil capătă o mare stabilitate termică, fapt ce permite utilizarea ei sub formă de plăci sau de diferite obiecte din răşină neplastifiată.

Industria cauciucului sintetic. S-a anunţat recent că guvernul indian intenţionează să construiască o fabrică de cauciuc sintetic care să folosească drept materii prime gazele reziduale rezultate de la rafinăriile de petrol Stanvac şi Burmach. Capacitatea iniţială de producţie a instalaţiei preconizate este de 15 000 t/an.

Evoluţia producţiei de medicamente. Producţia de medicamente a marcat o creştere importantă în ultimii ani pe plan mondial, iar cifrele statistice care se referă la producţia valorică a acestora, nu reflectă indicii reali de creştere, deoarece în domeniul antibioticelor în special, preţul de vînzare a fost în această perioadă în continuă scădere. Cu această menţiune, iată evoluţia producţiei de medicamente în perioada 1950—1954, considerînd anul 1950 = 100 :

	1951	1952	1953	1954
R.F. Germană	140	160	183	195
Danemarca	138	133	91	84
Franţa nu sînt	date		195	245
Italia	107	115	116	130
Norvegia	111	129	120	nu sînt date
Suedia	123	135	139	156

Metode noi în extracţia pămînturilor rare. Recent a intrat în funcţiune o nouă instalaţie pentru producţia de : samariu, europiu, gadoliniu, disprosiu, erbiu, tuliu, iterbiu, litiu, luteţiu şi holmiu în care minereurile sînt dizolvate în acid azotic, iar pămînturile rare sînt separate prin precipitarea sub formă de oxalaţi. Prin calcinarea acestora, se obţin oxizii trivalenţi care sînt dizolvaţi în acid clorhidric, iar soluţia de cloruri rezultată este trecută printr-o coloană umplută cu schimbători de ioni.

Schimbătorii de ioni folosiţi sînt răşini sintetice pe bază de stiren sulfonat şi divinilbenzen. Pămînturile rare sînt adsorbite de către răşini şi concentrate astfel de-a lungul coloanei de adsorbţie.

Recuperarea pămînturilor rare din coloană se face prin spălarea acestora cu ajutorul unei soluţii de sare de amoniu a acidului etilendiamin — tetraacetic.

Polimetilstirenul, o nouă masă plastică. Rezultatele obţinute cu noua masă plastică rezultată prin polimerizarea metilstirenului, au dovedit că polimetilstirenul are proprietăţi superioare polistirenului, iar preţul de cost este mai mic.

In afară de faptul că polimetilstirenul posedă toate calităţile pozitive ale polistirenului, noua masă plastică are o rezistenţă superioară la şocuri şi nu se deformează la temperaturi. Ca şi în cazul polistirenului, calităţile lui se ameliorează dacă se amestecă cu acrilonitril.

In comparaţie cu polistirenul, care introdus în apă la fierbere se deformează imediat, polimetilstirenului îşi menţine în aceleaşi condiţii forma timp de 2 ore şi jumătate. In momentul de faţă, polistirenul, care datorită calităţilor sale şi preţului de cost relativ coborît, este masa plastică cea mai folosită pentru presare prin injecţie, se pare că ar fi înlocuit în viitorul apropiat, de polimetilstiren, datorită proprietăţilor superioare enunţate.

Un nou monomer. Printre monomerii vinilici puşi recent în fabricaţie se numără şi propionatul de vinil, care reprezintă avantajul că poate fi copolimerizat cu cea mai mare parte a monomerilor vinilici,

cu esterii acrilici şi metacrilici, cu anhidrida maleică, cu stiren, butadienă, acrilonitril, acrilamidă, acetat şi clorură de vinil şi cu butirat de vinil.

Printre aplicaţiile imediate ale acestui nou monomer se enumără: vopsele în emulsie, adezivi, unsori protectoare pentru piele şi unsori în general.

Un nou produs antistatic pentru ţesăturile din fibre sintetice. Este cunoscut faptul că inconvenientul principal pe care îl prezintă în momentul de faţă ţesăturile din fibre sintetice, este uşurinţa cu care acestea se încarcă cu electricitate statică, formată prin frecare în timpul purtării şi adiţionarea prafului datorită acestei electrizări.

Incercările făcute pînă acum prin impregnarea acestor ţesături cu diferite produse „antistatice" nu au dat rezultatele dorite, datorită faptului că produsele folosite s-au distrus prin spălare, curăţare sau prin frecare cu peria, după o vreme mai îndelungată de folosire a ţesăturilor. Un nou produs antistatic, care este un complex vinilic denumit "Niatex antistatic G 2", este considerat ca primul din această gamă care rezistă la spălări repetate sau la curăţiri prin frecare, şi se prezintă sub forma unui lichid viscos, de culoare albă, care se solubilizează în apă sau în solvenţi organici şi se aplică prin pulverizare pe ţesături din fibra Dynel, Orlon, Acrilon şi altele. De asemenea, el se poate prepara sub formă de emulsie în solventul în care se face spălarea ţesăturilor.

Producţia de fibre sintetice. Producţia mondială de fibre sintetice a crescut de la 96 000 t în 1951 la 182 000 în anul 1954, iar pentru anul 1956 capacitatea de producţie mondială este apreciată la 365 000 t.

Produse petrochimice. Prin procedeul de „Reforming" catalitic, în afară de faptul că benzina obişnuită se transformă într-o benzină cu indice octanic ridicat, se obţin o serie de importante subproduse, care constituie materii prime preţioase pentru cauciuc sintetic, mase plastice, fibre sintetice, substanţe peliculogene, etc.

Peliculele de acoperire care durează de 2 ori mai mult, îmbrăcăminte care durează de trei ori mai mult şi anvelope care pot fi rulate peste 160 000 km, sînt produsele pe care le oferă industria petrochimică astăzi.

Evoluţia producţiei de insecto-fungicide. Datorită marii varietăţi de sortimente, cifrele globale de producţie ale insecto-fungicidelor nu constituie un criteriu obiectiv de apreciere a evoluţiei producţiei lor. Trebuie subliniat însă faptul că în cele mai multe ţări s-a manifestat o creştere a producţiei în paralel cu o îmbunătăţire a calităţii lor.

Luînd ca bază anul 1950 (= 100) producţia de insecto-fungicide în cîteva ţări din Europa, a evoluat după cum urmează:

	1953	1954
R.F. Germană	122	130
Austria	100	134
Danemarca	150	nu sînt date
Franţa (sulfat de cupru)	82	98
(hexacloran)	147	147
Irlanda	105	113
Portugalia *)	100	112

*) 1953 = 100

RECENZII

N. G. KLIUCINICOV: Manual de sinteză anorganică, traducere din limba rusă, Edit. Tehnică, Bucureşti, 1955, 384 pag. + 55 figuri.

Cu toate că importanţa lucrărilor practice de sinteză anorganică este unanim recunoscută astăzi, totuşi în acest domeniu sînt puţine manuale care să uşureze munca studenţilor. De aceea recenta traducere în limba romînă a lucrării lui N. G. Kliucinicov: „Manual de sinteză anorganică" vine să umple un gol existent în literatura noastră ştiinţifică.

Cartea de faţă, apărută în redactarea prof. Maria Slanavi-Grigorieva, este scrisă în conformitate cu programa analitică a cursului practic de sinteză anorganică care se predă în ultimii ani în institutele superioare de învăţămînt din U.R.S.S., avînd ca specialitate chimia.

In cele nouă mari capitole ale lucrării sînt expuse aproximativ 250 sinteze sistematizate, nu după metodele de sinteză, ci după clasele de combinaţii (metale, semi-metale, metaloizi, oxizi, hidruri, halogenuri, acizi oxigenaţi şi sărurile lor, carburi, nitruri, sulfuri şi combinaţii complexe), ceea ce dă posibilitatea studenţilor de a avea o imagine mai completă asupra unei anumite clase de combinaţii, de se a se familiariza cu diferitele metode de sinteză şi permite în acelaşi timp o mai uşoară folosire a cărţii.

Pentru a avea o privire de ansamblu şi a permite înţelegerea importanţei diferitelor operaţii expuse, cum şi pentru a uşura efectuarea sintezelor care au fost descrise în carte, la începutul fiecărui paragraf din cele nouă capitole se găseşte cîte o scurtă introducere în care se menţionează caracteristicile principalelor metode de sinteză, utilizate în laborator, pentru combinaţiile din clasa respectivă.

Cartea conţine numeroase indicaţii utile, privitoare la prepararea amestecurilor iniţiale de substanţe, la efectuarea sintezelor, la separarea şi purificarea substanţelor obţinute, cum şi recomandaţii cu privire la montarea şi folosirea aparaturii.

Ing. L. Bedighian

A. N. FRUMKIN, V. S. BAGOŢKI, Z. A. JOFA şi B. M. KABANOV: Cinetica proceselor electrodice. traducere din limba rusă, Editura Energetică de Stat, 1954, 317 pag.

A apărut în Editura Energetică de Stat, traducerea romînească a cărţii „Cinetica proceselor electrodice" semnată de eminenţii oameni de ştiinţă sovietici A. N. Frumkin, V. S. Bagoţki, Z. A. Jofa şi B. M. Kabanov.

In această lucrare sînt studiate amănunţit bazele ştiinţifice ale fenomenelor ce au loc la electrozi, sub aspectul lor fizic, chimic şi matematic şi are la bază cursul predat de Acad. A. N. Frumkin la Universitatea de Stat „M. A. Lomonosov" din Moscova.

Apariţia acestei lucrări în traducere romînească constituie fără îndoială un important aport la îmbogăţirea literaturii ştiinţifice de specialitate, punînd la dispoziţia celor interesaţi un preţios material documentar pentru înţelegerea fenomenelor care se petrec la electroliză, la funcţionarea surselor chimice de curent, la depunerea pe cale electrolitică a metalelor, la coroziune şi protecţia metalelor. Este evident că aprofundarea temeinică a mecanismului proceselor de la electrod, contribuie în largă măsură atît la pregătirea teoretică a cadrelor, cît şi la rezolvarea unor importante probleme din practica electrochimiei.

Deosebit de interesant pentru polarografişti este capitolul II al acestei importante lucrări, intitulat „Polarografia", în care se dezvoltă principiile metodei polarografice, curentul de difuziune la electrodul cu picătură de Hg, forma curbelor polarografice, folosirea practică a metodei, curentul de încărcare şi maximele polarografice.

Plecînd de la fenomenul polarizării de concentraţie şi legile cineticei de difuziune larg dezvoltate în capitolele anterioare, autorii arată principiile care stau la baza metodei polarografice şi posibilitatea folosirii ei în scopuri analitice.

Pe baza unei analize amănunţite a fenomenului de difuziune la electrodul cu picătură de Hg se arată deducţia matematică a curentului de difuziune ajungîndu-se astfel la cunoscutele ecuaţii ale lui Ilkovici, Rideal şi Mc Gillavry. Se expune

o amplă discuţie a acestor ecuaţii şi se arată posibilitatea aplicării lor la determinarea coeficientului de difuziune a substanţelor care reacţionează la electrod. În continuare se deduce ecuaţia care redă dependenţa dintre potenţialul electrodului şi intensitatea curentului de polarizare, adică expresia analitică a curbelor polarografice.

Atît curentul de încărcare cît şi maximele polarografice caracterizate ca fenomene legate de particularităţile electrodului cu picătură de Hg, sînt suficient de dezvoltate şi clar prezentate, pentru a face posibilă înţelegerea teoretică a acestor fenomene şi măsura în care ele influenţează măsurătorile polarografice ale proceselor de reducere şi oxidare care au loc la electrod.

Se subliniază în special expunerea clară a fenomenului producerii maximelor polarografice după teoria academicianului Frumkin şi Criucova precum şi efectul acţiunii substanţelor superficial active folosite pentru stabilirea intensităţii curentului de difuziune la valoarea dată de ecuaţia lui Ilkovici (suprimarea maximelor). În legătură cu aceasta şi ca o importantă aplicaţie practică, se arată posibilitatea folosirii curentului maximei la dozarea conţinutului substanţelor superficial active care nu se reduc la catodul cu picătură de Hg şi deci nu pot fi dozate prin metoda obişnuită polarografică.

În încheere se dau cîteva indicaţii sumare asupra introducerii în practica polarografica a electrozilor solizi de platină (în special electrozii rotativi) în locul electrodului cu picătură de Hg, arătîndu-se avantajele şi dezavantajele acestor electrozi.

Nivelul înalt al expunerii, prezenţa figurilor explicative care înlesnesc o bună asimilare a materialului, precum şi indicaţiile bibliografice existente, fac ca acest capitol să prezinte un deosebit interes ştiinţific şi să aibă un valoros caracter documentar. Recomandăm această lucrare tuturor polarografiştilor.

Dr. A. Cioară

PRODUCEREA GAZULUI DE SINTEZĂ CU AJUTORUL MOTOARELOR CU EXPLOZIE

În motoarele cu explozie, hidrocarburile utilizate sînt arse complet. Dacă, în locul unei combustii complete în motor se încearcă dimpotrivă să se realizeze o combustie incompletă, se poate obţine un gaz de sinteză utilizabil în industria chimică. La prima vedere poate părea surprinzător de a considera camera de combustie a motorului ca un reactor chimic, dar, privind lucrurile mai de aproape, se poate recunoaşte că această posibilitate există. Studiile efectuate în această direcţie permit să se prevadă un mare viitor acestor reactori chimici, deoarece, ei sînt uşor mofidicabili şi în special pentru că ei sînt fabricaţi în serie.

Dacă se introduc în motor 0,5 volume de oxigen pentru un volum de metan, combustia acestuia din urmă este incompletă şi se obţine atunci oxid de carbon şi hidrogen, conform ecuaţiei :

$$CH_4 + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CO + 2H_2 + 8{,}3 \text{ cal}$$
$$1 \text{ vol} + 0{,}5 \text{ vol} \rightarrow 1 \text{ vol} + 2 \text{ vol}$$

Dispariţia metanului este însoţită de dublarea volumului, şi această combustie este incompletă şi exotermă. Cu toate că, aceste fapte sînt cunoscute de mult şi că s-au luat brevete în această direcţie, nu au fost efectuate pînă de curînd cercetări sistematice pentru exploaterea lor industrială. În ultimii ani, L. von Szeszide în R. F. Germană a pus la punct un procedeu care permite de a exploata industrial procesul de combustie incompletă într-un motor cu explozie. Acest procedeu comportă producerea concomitentă a energiei mecanice şi a unor subproduse foarte valoroase. Un motor Diesel este relativ uşor de transportat. El funcţionează tot aşa de uşor cu metan şi cu oxigen, ca şi cu motorină. Nu se produce nici un fenomen secundar supărător, înafară de foarte mici cantităţi de negru de fum, cantităţi care, practic, pot fi neglijate. Datorită măririi de volum, temperaturile realizate în motor sînt chiar mai mici decît acelea obţinute în cazul cînd pentru combustie s-ar utiliza aer. Temperatura gazelor de eşapament atinge numai 450 pînă la 500°C. Cercetările efectuate într-o instalaţie experimentală arată că funcţionarea motorului cu ajutorul gazelor este atît de uşoară, încît nu s-a socotit necesar de a prelungi perioada de încercări la peste 290 ore.

Motorul utilizat pentru încercări era un motor D'esel în patru timpi, monocilindric, de fabricaţie M.A.N., transformat în aşa fel, ca să poată utiliza gaze, drept combustibil. Acest motor de construcţie de acum 20 de ani, funcţiona cu 500 rot/min dădea 40 CP pentru o cilindrare de 16,2 litri. Se putea modifica coeficientul de compresie între 1/5,6 şi 1/10 ; randamentul lui era de aproximativ 35 %. Randamentul termic total era de ordinul a 88 %. În practică, s-ar putea — utilizînd motoare policilindrice — avea foarte mici pierderi termice şi, de asemenea, foarte mici pierderi datorite frecării, în aşa fel ca să se poată ajunge la un randament total de 90 %.

Adevărata problemă constă în realizarea condiţiilor optime de utilizare a motorului în cazul unei combustii incomplete. Reacţia chimică între constituenţi — metan şi oxigen — nu ar necesita în principiu decît un mic exces de oxigen. Dar practic, încercările au arătat că este bine de a utiliza un exces de 50 % oxigen, adică 0,75 volume de oxigen pentru un volum de metan. Se obţine mai multă căldură şi mai multă energie decît prin combustia completă a metanului cu aerul.

Performanţa motorului depăşeşte cu mult 45 CP ; ea atinge chiar 76 CP în timpul unei scurte perioade. Dacă se măreşte excesul de oxigen, căldura utilizabilă creşte rapid. Dacă aburul produs este utilizat într-un generator de abur de tip nou, preţul de cost al gazului de sinteză poate fi redus încă mai mult.

Metanul poate fi, de asemenea, diluat pînă la 35 % cu aer, hidrogen sau bioxid de carbon în acelaşi fel ca şi cu oxigen. Dar, această diluare micşorează uşurinţa aprinderii amestecului gazos, cum şi randamentul termic. Este esenţial, pentru ca funcţionarea motorului să fie regulată, să se menţină riguros constantă compoziţia amestecului gazos ; excesul de oxigen nu trebuie să varieze decît într-o limită de 1 %.

Oricît de interesant apare procesul descris, se pun totuşi două chestiuni : 1 — cantităţile de gaze produse în acest fel vor fi ele suficiente pentru necesităţile industriei chimice, 2 — care este aspectul economic al procedeului ? Deoarece motoarele policilindrice moderne ating 2 000 CP, un motor de această categorie ar putea deci produce mai mulţi metri cubi de gaz de sinteză pe oră, şi, deoarece asemenea motoare se pot instala în serie, se poate ajunge la o capacitate de producţie de gaz de sinteză de un ordin de mărime care ar putea să satisfacă necesităţile industriei chimice. În ce priveşte aspectul economic este de menţionat că, pentru scopul propus este necesar de a dispune de o sursă de oxigen ieftină. Pe de altă parte, ar trebui obţinut gazul metan la preţ de combustibil şi, desigur, ar trebui defalcate din energia obţinută — prin funcţionarea normală a unui motor Diesel, aceea care ar fi necesară pentru producerea oxigenului prin procedeul Linde-Fraenkel. Combustia metanului produce 0,55 kWh. Pentru a obţine 1 m^3 de oxigen prin procedeul Linde-Fraenkel este necesar de a cheltui 0,6 kWh. Rezultă că, pentru 0,75 m^3 oxigen necesar pentru combustia incompletă a unui m^3 de metan, ar trebui cheltuit 0,45 kWh. Ar trebui defalcat din energia produsă de un motor Diesel utilizat pentru producerea gazului de sinteză energie necesară pentru producerea oxigenului folosit la combustie. S-ar dispune în acest fel de un excedent de 0,1 kWh pe 1 m^3.

Chimie et Industrie, Dec. 1955.

ADUNĂRI GENERALE ALE CERCURILOR ASIT DE LA ICTAN ŞI UZINELE ICECHIM

In vederea analizării activităţii depuse şi a alegerii noilor conduceri, cercurile A.S.I.T. aparţinînd secţiei de Chimie a Filialei Regionale A.S.I.T. — Bucureşti, au trecut la ţinerea adunărilor generale.

Dările de seamă prezentate au oglindit în mod critic şi autocritic activitatea depusă de membrii cercurilor, iar proiectele de rezoluţie au fost astfel redactate, încît să reflecte sarcinile întreprinderilor pentru realizarea planului, la toţi indicii.

In cele ce urmează prezentăm cîteva aspecte de la adunările generale ale cercurilor A. S. I. T. ICTAN şi Uzinele ICECHIM.

Cercul ASIT — „ICTAN"

In darea de seamă prezentată de preşedintele cercului ASIT s-a arătat că membrii cercului s-au străduit să îmbine sarcinile de producţie cu calitatea lor de membrii ASIT, studiind o serie de probleme importante din care citäm următoarele :

— *Desfosgenerea clorurii de carbon.*

— *Inlocuirea alcoolului butilic secundar, cu alcool butilic primar la fabricarea 2—3 dinitro-ortosecundar butil.*

— *Imbunătăţirea procesului de fabricaţie a sulfatiazolului şi a sulfanilamidei.*

— *Prepararea oxidului de zinc din nămolul rezidual.*

— *Metodă de replastifiere a şarjelor de aminoplast care nu curg la presare.*

— *Procedeu continuu de clorurare catalitică a toluenului pentru obţinerea derivaţilor cloruraţi substituiţi în catenă.*

Toate aceste studii au fost experimentate şi datorită rezultatelor bune obţinute, ele au fost valorificate prin folosirea lor în procesele de producţie.

Pentru ridicarea calificării cadrelor tehnice au fost organizate cursuri şi cicluri de conferinţe, printre care :

— *Valorificarea biologică a produselor agrochimice.*

— *Metode moderne de cercetare în laborator.*

In discuţiile care s-au purtat participanţii la adunarea generală au scos în evidenţă atît activitatea rodnică desfăşurată cît şi lipsurile care au existat în munca tehnico-ştiinţifică datorită în mare parte dispersării în patru locuri de muncă diferite a membrilor cercului.

Rezultatele bune în muncă ale cercului ASIT — „ICTAN" se datoresc îndrumării primite din partea organizaţiei de partid, cît şi colaborării strînse cu conducerea institutului şi a organizaţiilor de masă şi în mod special cu Comitetul Sindical, care a sprijinit desfăşurarea în mod ştiinţific a întrecerilor socialiste.

Rezoluţia elaborată de adunarea generală prevede că activitatea cercului ASIT trebuie astfel orientată încît să formeze în rîndurile tuturor inginerilor şi tehnicienilor o opinie fermă îndreptată pentru promovarea continuă a tehnicii noi.

Cercul ASIT — „Uzinele Icechim"

Datorită unei activităţi competente, continui şi eficace, cercul ASIT de la Uzinele ICECHIM şi-a adus contribuţia sa importantă la realizarea sarcinilor ce reveneau uzinei în primul cincinal prin elaborarea unor procese tehnologice noi şi îmbunătăţirea celor existente.

Membrii cercului ASIT au studiat în mod amănunţit fabricarea şi prelucrarea maselor plastice vinilice, ceea ce a dus la obţinerea următorilor produşi : acetatul de vinil, acetatul de polivinil, clorura de polivinil, copolimerii vinilici, alcool polivinilic.

La studierea acestor procese tehnologice au luat parte mulţi membri ASIT printre care se numără tov. ing. Trandafirescu Gh., ing. Canelis Ştefan, ing. Bank Emil, ing. Eşanu David şi alţii.

O preocupare pentru membrii cercului ASIT a fost şi stabilirea metodelor pentru controlul interfazic al cloroprenului. Pînă în prezent s-a pus la punct, dozarea clorurii cuproase şi se studiază găsirea unei metode rapide pentru celelalte faze, ca : separarea vinilacetilenei de divinil acetilenonă. Ing. Trandafirescu Gh. şi ing. Coslovschi au studiat stabilirea celui mai bun proces tehnologic pentru separarea gamapicolinei din gudroane de huilă. De asemenea s-a reuşit separarea din gudroane a piridinei pure, ca şi a celorlalţi homologi superiori ai picolinei ca : β — picolina materie primă de bază pentru prepararea vitaminei PP.

Totodată s-au pus la punct procesele de fabricaţie ale unor insecticide, ca : pentaclor fenol, hexaclorbenzen, herbicid 2—4 *D*, tiodina, trecîndu-se la industrializarea lor.

De asemenea, membrii cercului ASIT au avut ca preocupare introducerea tehnicii noi şi a procedeelor avansate, experimentîndu-se şi punîndu-se la punct :

— *Reactoare autotermice pentru reacţii exoterme.*

— *Uscarea polimerilor vinilici în pat fluidizat.*

— *Uscarea polimerilor vinilici prin automatizare.*

— *Analiza produselor de distilare prin metoda fractometrului diferenţial continuu.*

— *Analiza continuă a amestecurilor de gaze prin metoda interferometrică continuă.*

Cercul ASIT Uzinele Icechim a contribuit la dezvoltarea mişcării de inovaţii dintre care menţionăm :

— *Procedeu de aplicare a cămăşilor de cauciuc în interiorul aparatelor chimice ;*

— *Metodă nouă de preparare a paracloranilinii ;*

— *Coloană de rectificare cu talere rotative de mare eficacitate.*

O parte din aceste inovaţii au fost generalizate prin fişe de schimb de experienţă şi prin legături directe cu fabricile şi uzinele chimice.

Realizările acestui cerc au fost posibile datorită sprijinului primit din partea organizaţiei de partid şi a unei colaborări strînse cu conducerea administrativă şi comitetul sindical.

In rezoluţia adunării generale au fost incluse o serie de probleme privind introducerea unor procese tehnologice noi, mecanizări, automatizării, precum şi eliminarea de strangulări în producţie :

a) *Elaborare de procese tehnologice noi* : prepararea etilenoxidului ; prepararea clorurii de vinil în suspensie.

b) *Mecanizări* : mecanizarea şi semiautomatizarea secţiei de clorură de vinil.

c) *Extinderi de inovaţii* : reactoare automate pentru reacţii exoterme ; înlocuirea agitatoarelor mecanice în laboratoare prin agitaţie cu electromagneţi.

d) *Eliminarea de strangulări* : montarea şi punerea în funcţie a instalaţiei mărite de vinil pentru eliminarea strangulărilor la secţia policlorură de vinil, asigurîndu-i monomerul necesar pentru funcţionarea a celor două autoclave de polimerizare.

Din aspectele prezentate de la adunările generale a cercurilor ASIT ICTAN şi „Uzinele Icechim" reiese preocuparea acestor colective pentru introducerea pe scară largă a tehnicii noi, a organizării superioare a producţiei, mărirea productivităţii muncii şi reducerea preţului de cost al produselor.

„REVISTA DE CHIMIE", organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R. P. R. ● Redacţia : Bucureşti str. Ion Ghica nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon : 3.57.28 şi 3.07.30. Administraţia şi Casieria Calea Victoriei nr. 118. Raion I. V. Stalin. ● Revista este editată de „ASIT" ● Abonamentele se primesc la toate oficiile poştale, de la oraşe şi sate prin factorii poştali, la secţiile raionale de Difuzare a Presei şi la *sediul redacţiei din str. Ioan Ghica nr. 3.*

Tarif pentru întreprinderi lei 96 anual ; ● Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri lei 30 anual ; ● Preţul unui exemplar 5 lei.

Könyvtár TULAJDONA

CĂTRE CITITORI

IN VEDEREA îmbunătățirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacție invită toți inginerii, chimiștii și tehnicienii care activează în industrie, să trimită redacției spre publicare, lucrările lor științifice și practice.

Profesorii, conferențiarii și asistenții învățământului superior sînt rugați să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor și în special lucrările legate pe industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugați a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză, etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective și să conțină propuneri de îmbunătățire a proceselor tehnologice și a indicilor tehnico-economici și studii privind reducerea prețului de cost.

Articolele care conțin lucrări documentare de sinteză asupra unei probleme pe bază de literatură, trebue să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 15 pagini dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experiența practică din industrie, maximum 12 pagini dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 14 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalații noi, propuneri de automatizare și mecanizare, maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoțite de desenele și legendele respective cît și de un scurt rezumat al lucrării, la adresa ; Str. Ion Ghica nr. 3, etaj. I, telef. 4.66.68.

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **St. Lupan,** redactor responsabil adjunct, ing. **Edith Beral,** prof. dr. ing. **E. Bratu,** — laureat al Premiului de Stat, conf. **I. Drimuș** — laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **C. Liteanu,** acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu,** prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu** — membru corespondent al Academiei R.P.R. și laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

Corespondența dintre unitățile uzuale de măsurare a vidului

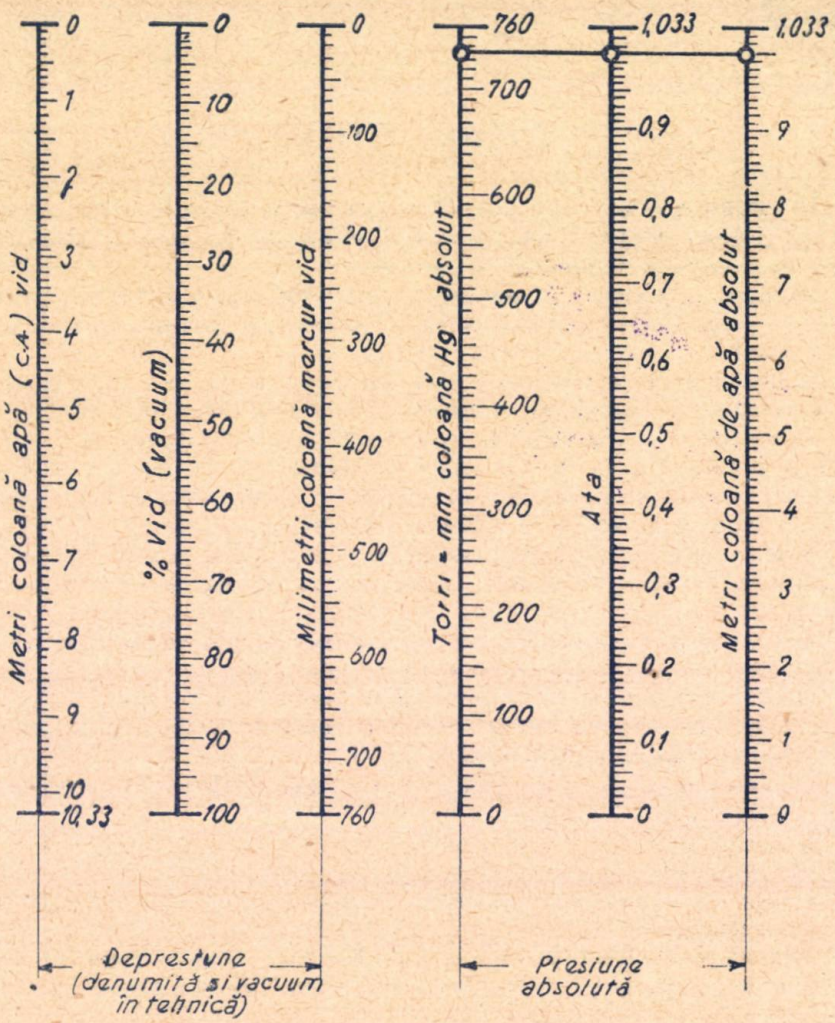


Tabela de conversie a diverselor unități de presiune

	In torri	In microni mercur	In cm coloana apă	In inch Hg (țoli)
Torri (mm Hg)	1	1000	1,359	$3,937 \cdot 10^{-2}$
Microni Hg	10^{-3}	1	$1,359 \cdot 10^{-3}$	$3,937 \cdot 10^{-5}$
cm C.A. (coloană apă)	0,7356	735,6	1	$2,896 \cdot 10^{-2}$
Inch Hg (țoli) = 2,54 mm	25,40	$2,54 \cdot 10^{4}$	34,52	1
Ata	735,56	$7,356 \cdot 10^{5}$	1000	28,94
At	760	$7,6 \cdot 10^{5}$	1033	29,94
Dine/cm² (barie)	$0,75 \cdot 10^{-3}$	0,75	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$

	In ata	In at	In Dine/cm²
Torri (mm Hg)	$1,360 \cdot 10^{-3}$	$1,316 \cdot 10^{-3}$	1 333
Microni Hg	$1,360 \cdot 10^{-6}$	$1,316 \cdot 10^{-6}$	1,333
cm C.A. (coloană apă)	10^{-3}	$0,968 \cdot 10^{-3}$	980,6
Inch Hg (țoli) = 2,54 mm	$3,45 \cdot 10^{-2}$	$3,34 \cdot 10^{-2}$	$3,39 \cdot 10^{4}$
Ata	1	1	$0,98 \cdot 10^{6}$
At	1,033	$0,99 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{6}$
Dine/cm² (barie)	$1,02 \cdot 10^{-6}$		1

Cda. 864. Intreprinderea Poligrafică 3. București

LEI 5